



# Conception d'isolants thermiques à base de broyats de tiges de tournesol et de liants polysaccharidiques

Narimane Mati-Baouche

## ► To cite this version:

Narimane Mati-Baouche. Conception d'isolants thermiques à base de broyats de tiges de tournesol et de liants polysaccharidiques. Alimentation et Nutrition. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2015. Français. NNT : 2015CLF22548 . tel-01226208

**HAL Id: tel-01226208**

**<https://theses.hal.science/tel-01226208>**

Submitted on 9 Nov 2015

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université Blaise Pascal – Clermont II

N° D.U. : 2548

Année : 2015

**ECOLE DOCTORALE SCIENCES DE LA VIE,  
SANTÉ, AGRONOMIE, ENVIRONNEMENT**

N° d'ordre: 661

Thèse présentée à l'Université Blaise Pascal pour l'obtention du grade de

**DOCTEUR D'UNIVERSITÉ**

(SPÉCIALITÉ : Sciences des Aliments)

Soutenue publiquement le 06 février 2015

**Narimane MATI-BAOUCHE**

---

**Conception d'isolants thermiques à base de broyats de tiges de tournesol  
et de liants polysaccharidiques**

---

**Président :** M. Claude-Gilles DUSSAP, Professeur des Universités, Université Blaise Pascal

**Rapporteurs :** M<sup>me</sup> Rose-Marie DHEILLY, Maître de Conférences HDR, Université d'Amiens Jules Verne

M. Jacques DESBRIERES, Professeur des Universités, Université de Pau et des Pays de l'Adour

**Examineur :** M. Carlos VACA-GARCIA, Professeur des Universités, Université de Toulouse

**Membres :** M<sup>me</sup> Hélène de BAYNAST, Maître de Conférences, Université Blaise Pascal

M. André LEBERT, Professeur des Universités, Université Blaise Pascal

**Directeur de thèse :** Philippe MICHAUD, Professeur des Universités, Université Blaise Pascal

Institut Pascal Axe Génie des Procédés Energétique et Biosystèmes



## Résumé

Un des enjeux relatifs à la durabilité des isolants thermiques dans l'industrie du bâtiment est l'utilisation de composites issus d'agro-ressources. Ces composites sont généralement mis en œuvre en l'état ou agglomérés par des liants minéraux ou issus de la synthèse. Afin d'explorer l'utilisation de liants polysaccharidiques pour la conception de panneaux isolants à base de broyats de tiges de tournesol (renfort), le chitosane a été choisi comme polysaccharide modèle. Après une première étape de caractérisations physico-chimique, thermique et mécanique du liant et du renfort, un plan d'expérience composite centré a été établi afin de trouver les meilleures valeurs de granulométrie des particules, de ratio massique liant/renfort et de contrainte de compactage influant sur les propriétés thermo-mécaniques des composites. Un composite doté d'une propriété d'isolation thermique de l'ordre de  $0,06 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et d'une contrainte à la rupture en traction et en compression de l'ordre de 2 MPa a été obtenu avec un ratio massique en chitosane de 4,3 % et une granulométrie de broyats de tiges de tournesol de 6,3 mm. Ses performances mécanique et thermique sont supérieures à celles des autres isolants biosourcés actuellement sur le marché. Dans une démarche d'éco-conception un travail de formulation du liant par réticulation covalente (génipine) et par ajout d'autres biopolymères (alginate, guar, amidon), dotés de propriétés liantes, a été réalisé via l'élaboration d'un plan d'expérience factoriel fractionnaire. Les résultats montrent la possibilité de conserver des propriétés mécaniques et thermiques satisfaisantes tout en minimisant la quantité de chitosane utilisé.

**Mots clés :** *Chitosane, Tournesol, Composite, Isolation Thermique, Formulation*

## Abstract

One of the issues relating to the sustainability of thermal insulation in the building industry is the use of composites derived from agricultural resources. These composites are typically agglomerated with mineral binders or from synthesis. To explore the use of polysaccharide binders for the conception of insulation panels based on sunflower stem aggregates (reinforcement), chitosan has been chosen as polysaccharide model. After a first stage of physico-chemical, thermal and mechanical characterizations of the binder and the reinforcement, an experimental design was established to find the best values of the particle size, the ratio binder/reinforcement and the compaction stress affecting the thermo-mechanical properties of the composites. A composite with a thermal insulation of about  $0.06 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  and a maximum strength (in tension and compression modes) of 2 MPa was obtained with a ratio chitosan/sunflower stalk aggregates of 4.3 % and a size of 6.3 mm for the aggregates. The mechanical and thermal performances are superior to that of other biobased insulators available on the market. Formulation of the binder by covalent crosslinking (genipin) and by the addition of other biopolymers (alginate, guar gum, starch) with binding property has been achieved through the development of a fractional factorial experimental design. The results show the ability to maintain satisfactory mechanical and thermal properties with reducing chitosan content.

**Keywords:** *Chitosan, Sunflower, Composite, Thermal Insulation, Formulation*



*À ma famille*

*"Le vrai point d'honneur n'est pas d'être toujours dans le vrai.  
Il est d'oser, de proposer des idées neuves, et ensuite de les  
vérifier".*

*Pierre Gilles De Gennes*

## **Remerciements**

*Les travaux de recherche présentés dans ce manuscrit ont été réalisés dans le cadre d'un financement ANR au sein de l'Axe GEPEB de l'Institut Pascal à l'Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand.*

*Je tiens à remercier, tout d'abord, M. Claude Gilles Dussap, responsable de l'Axe GEPEB, pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire et pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse.*

*Je remercie chaleureusement mon directeur de thèse M. Philippe Michaud, qui a su me faire confiance durant ces années de labeur. Il a su diriger ces travaux d'une manière exemplaire ! Sa rigueur scientifique et ses conseils avisés m'ont permis de travailler et d'aller de l'avant dans un cadre de travail des plus agréables ! Qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect.*

*Je tiens également à exprimer ma sincère gratitude à ma co-encadrante, Mme Hélène de Baynast, pour avoir été un vrai "moteur" dans ce projet. Je la remercie pour son dévouement, son dynamisme et ses conseils précieux durant ces années de réflexions et d'actions.*

*Un grand merci à M. Lebert, pour sa disponibilité, sa gentillesse et pour son aide capitale dans la conception et l'analyse des plans d'expérience.*

*Je remercie sincèrement Mme Rose-Marie Dheilley et M. Jacques Desbrières pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à ce travail en acceptant d'en être les rapporteurs. Merci aussi à M. Carlos Vaca-Garcia pour avoir bien voulu être examinateur de cette thèse.*

*J'exprime mes profonds remerciements à M. Christophe Vial pour sa grande contribution scientifique notamment pour les parties : rhéologie, tension de surface et DMA, ainsi qu'à Cyrille Guillot pour son aide technique dans l'élaboration des moules et pour la découpe des échantillons.*

*Merci à tous les partenaires du projet DEMETHER pour les échanges constructifs qui ont permis de faire avancer la thèse. Je remercie en particulier : Jean-Denis Mathias, Evelyne Toussaint, Michel Grédiac, Shengnan Sun, Fabienne Pennec, Nicolas Tessier-Doyen et Philippe Roux.*

*Je remercie aussi l'équipe de choc : Guillaume, Cédric et Pierre-Henri, pour les encouragements, les bons conseils et surtout les échanges "scientifico-humoristiques" qui resteront à jamais gravés dans ma petite tête.*

*Un très grand merci à Alina pour son soutien, son aide bibliographique, et pour tous les bons moments passés ensemble.*

*Merci à Christine (Shristine) pour son aide technico-artistique, pour le surnom "Babouchka", pour la photo de la mouche et pour tous les bons moments passés à rigoler.*

*Je souhaite remercier tous mes camarades de labo pour tous les bons moments partagés ensembles durant toutes ces années : Ma véro, Aicha (ma Beyoncé); Vanessa (la working girl), Fatou (ma 3afrita), Aurore, Anil, Azin, Pauline, Swathy, Oumar, Zaineb, Tania, Nelly, Vincent et bien sûr l'inimitable Ghiles.*

*Un grand merci à : Béatrice Loiseau, Fabrice Gros, Mariline Thevenot, Fabrice Audonnet, Jean pierre Cherré, Florian Chienno, David Duchez, Jean Pierre Fontaine, Emmanuel Petit, Vincent Nozahic, Sofiane Amziane, et Vanessa Prévôt.*

*Je remercie du fond du cœur mes amies adorées pour leur soutien sans faille et pour leur amitié si chère à mes yeux : Djouza, Nawel, khadidja, Sarah, Juliane, Teyri, Chahrazed, Souad, Hassiba, Meriem, Nora, Nesla, Malika et Samia.*

*Une pensée et un grand merci à Tonton Youcef et tata Farida qui m'ont énormément aidé lors de mon arrivée en France.*

*Je tiens à remercier toute ma famille (Mati et Moulti) et ma belle famille (Baouche) pour leur soutien durant ces années charnières de ma vie. Merci à mon grand frère Lyes et à ma petite cousine (sœur) Ryma de me faire toujours rire et de m'encourager à aller de l'avant et à rester ambitieuse.*

*Je remercie tout particulièrement mes parents chéris. Je ne trouve pas les mots pour exprimer ma gratitude, mon respect et mon amour envers eux. Ils sont et resteront mes modèles à jamais ! Je les remercie pour tout ce qu'ils ont fait pour moi, pour leur confiance et pour tout ce qu'ils m'ont inculqué. Ils m'ont transmis le goût pour la recherche scientifique. Cette thèse leur est dédiée.*

*Enfin, je remercie le plus merveilleux des maris Chakib pour avoir été à la fois mon ami, mon confident et mon coach. Il m'a soutenu, boosté et encouragé quotidiennement durant toutes ces années. Je ne peux imaginer comment j'aurais fait sans lui, cette thèse est la sienne aussi. Merci d'exister et de m'avoir offert le plus beau des cadeaux : notre fils Rahim.*

## Abréviations

*ACV* : Analyse de cycle de vie

*ADEME* : Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie

*ATG* : Analyse ThermoGravimétrique

*BBC* : Bâtiment Basse Consommation

*CB* : Cellulose brute

*CNIDEP* : Centre National d'Innovation pour le Développement durable et l'Environnement dans les Petites entreprises

*DA* : Degré d'Acétylation

*DD* : Degré de Désacétylation

*DMA* : " *Dynamical Mechanical Analysis* ", Analyse Mécanique Dynamique

*DRX* : Diffraction des Rayons X

*DSC* : " *Differential Scanning Calorimetry* ", Analyse Calorimétrique Différentielle

*FAO* : " *Food and Agriculture Organization* ", Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'Agriculture

*Film A* : Film obtenu à partir d'une solution de chitosane à 4 % (m/v)

*Film B* : Film obtenu à partir d'une solution de chitosane à 9 % (m/v)

*FTIR* : Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier

*GES* : Gaz à Effet de Serre

*L* : Lignines

*m/m* : masse/masse

*m/v* : masse/volume

*MEB* : Microscopie Electronique à Balayage

*MS* : Matière sèche

*Mt<sub>eq</sub> CO<sub>2</sub>* : Million de tonne en équivalent dioxyde de carbone

*M<sub>w</sub>* : " *Molecular weight* " ; masse molaire

*PBD* : Plan Bâtiment Durable

*PIV* : Panneau Isolant sous Vide

*PSE* : Polystyrène expansé

*PUR* : Polyuréthanes

*PVC* : Polychlorure de Vinyle

*RITC* : Rhodamine Isothiocyanate

*RT-2012* : Réglementation Thermique 2012

*RT-Existant* : Réglementation Thermique sur l'existant

*SEC-MALLS* : " *Size Exclusion Chromatography-Multi-Angle Laser Light Scattering* ",  
Chromatographie d'Exclusion Stérique-Détecteur de Diffusion de la Lumière Multiangles

*v/v* : volume /volume

*XPS* : Polystyrène extrudé

## **Symboles**

$\alpha$  : Coefficient d'absorption acoustique

$C^*$  : Concentration critique d'enchevêtrement

$C_p$  : Capacité calorifique

$\lambda$  : Conductivité thermique

$\varepsilon$  : Déformation à la rupture

$E'$  : Module d'Young ou module élastique ou module de conservation

$E''$  : Module de perte

$G'$  : Module élastique ou module de conservation

$G''$  : Module visqueux ou module de perte

$\eta$  : Viscosité dynamique

$\eta_{sp}$  : Viscosité spécifique

$I\%$  : Indice de cristallinité

$\tan \delta$  : Tangente Delta

$T_\alpha$  : Température de relaxation alpha

$T_d$  : Température de dégradation

$T_f$  : Température de fusion

$T_g$  : Température de transition vitreuse

$\sigma_{max}$  : Contrainte maximale

$R_{p0,2\%}$  : Limite élastique conventionnelle à 0,2 % de déformation

$R_{th}$  : Résistance thermique

$\dot{\gamma}$  : Taux de cisaillement "shear rate"

# Table des matières

Introduction générale.....	22
Chapitre 1 : Synthèse bibliographique .....	24
1. Contexte économique et environnemental du marché de l'isolation pour le bâtiment	24
1.1. Situation actuelle en Europe.....	24
1.2. Situation actuelle en France .....	25
1.3. Nouvelles normes françaises sur l'isolation thermique.....	27
1.3.1. Notion de conductivité thermique .....	27
1.3.2. Réglementation thermique 2012 (RT 2012).....	30
1.3.3. Réglementation thermique sur l'existant (RT Existant).....	31
2.Généralités sur les isolants thermiques .....	31
2.1. Notion de matériau composite.....	31
2.2. Notions d'isolation et d'absorption acoustiques .....	32
2.3. Notion d'énergie grise.....	33
2.4. Isolants végétaux .....	33
2.4.1. Chanvre .....	34
2.4.2. Lin .....	37
2.4.3. Ouate de cellulose .....	37
2.4.4. Liège.....	38
2.4.5. Fibres de bois .....	38
2.4.6. Paille.....	38
2.5. Isolants d'origine animale utilisés en France .....	39
2.5.1. Laine de mouton.....	39
2.5.2. Plumes de canard.....	40
2.6. Isolants d'origine minérale.....	41
2.6.1. Laines minérales.....	41
2.6.2. Argile expansée, perlite et vermiculite.....	41
2.7. Isolants de synthèse .....	43
2.7.1. Polystyrènes expansé et extrudé.....	44
2.7.2. Polyuréthanes .....	45

3.	<i>Potentialités du tournesol comme renfort de matériaux composites isolants</i> .....	48
3.1.	Quelques généralités sur le tournesol.....	48
3.2.	Biologie .....	49
3.3.	Culture du tournesol en France et en Europe .....	57
3.4.	Utilisations alimentaire et non alimentaire du tournesol.....	58
3.4.1.	Alimentation humaine .....	59
3.4.1.1.	Production d'huile alimentaire .....	59
3.4.1.2.	Utilisation des protéines en alimentation humaine .....	59
3.4.1.3.	Utilisation des pectines en alimentation humaine .....	60
3.4.2.	Alimentation du bétail et agronomie .....	60
3.4.3.	Utilisation non alimentaire des sous-produits issus du tournesol .....	60
4.	<i>Les liants biosourcés</i> .....	63
4.1.	Définitions d'un adhésif, d'un liant et d'une matrice.....	63
4.2.	Critères pour le choix de liants biosourcés.....	64
4.3.	Mécanismes de liaison .....	65
4.3.1.	Théorie mécanique .....	65
4.3.2.	Théorie de la diffusion .....	65
4.3.3.	Théorie thermodynamique .....	66
4.3.4.	Théorie de l'adsorption .....	66
4.3.5.	Théorie de la polarité.....	67
4.4.	Comment caractériser la liaison ? .....	67
4.5.	Polymères naturels non-polysaccharidiques à propriétés liantes .....	68
4.5.1.	Protéines .....	68
4.5.2.	Composés phénoliques .....	72
4.6.	Polysaccharidiques à propriétés liantes.....	75
4.6.1.	Généralités sur les monosaccharides et polysaccharides .....	75
4.6.2.	Chitosane.....	76
4.6.2.1.	Origine.....	76
4.6.2.2.	Procédé d'obtention du chitosane .....	79
4.6.2.3.	Différentes formes du chitosane.....	80
4.6.2.4.	Propriétés liantes du chitosane .....	81
4.6.2.5.	Applications du chitosane .....	84
4.6.3.	Amidon.....	87

4.6.4. Alginate .....	91
4.6.5. Guar .....	92
5. <i>Stratégies de formulation de polysaccharides à propriétés liantes</i> .....	93
5.1. Formulation par réticulation covalente .....	93
5.2. Formulation par réticulation ionique.....	97
5.3. Plastification.....	99
5.4. Formulation par synergie .....	102
Chapitre 2 : Matériels et Méthodes .....	104
1. <i>Matières premières</i> .....	104
1.1. Origines et caractéristiques des polysaccharides utilisés .....	104
1.1.1. Préparation de liants à base de chitosane .....	104
1.1.2. Préparation des films à base de chitosane .....	105
1.1.3. Préparation de liants à base d'amidon.....	106
1.1.4. Préparation de liants à base d'alginate .....	106
1.1.5. Préparation de liants à base de guar .....	107
1.1.6. Préparation de liants formulés.....	107
1.2. Origine et préparation du renfort à base de broyats de tiges de tournesol .....	107
1.2.1. Origine.....	107
1.2.2. Broyage et tamisage des tiges de tournesol.....	107
2. <i>Préparation des composites biosourcés</i> .....	108
2.1. Préparation des composites "liant/broyats de tiges de tournesol" .....	108
2.2. Préparation des composites " chitosane marqué/ broyats de tiges de tournesol "	110
3. <i>Caractérisations physico-chimiques du liant et du renfort</i> .....	111
3.1. Cahier des charges pour la caractérisation du liant .....	111
3.2. Mesure de la masse molaire .....	112
3.3. Mesure de la tension de surface .....	114
3.4. Rhéologie .....	117
3.4.1. Mesure de la viscosité .....	119
3.4.2. Mesure de la viscosité complexe.....	121
3.5. Mesure de la teneur en eau .....	123
3.5.1. Analyse thermogravimétrique (ATG) .....	123



3.5.2.	Balance Infrarouge .....	123
3.5.3.	Mesure de la teneur en eau du renfort .....	124
3.6.	Analyses structurales des films à base de chitosane .....	124
3.6.1.	Analyse par diffractométrie de rayons X (DRX) .....	124
3.6.2.	Spectroscopie infrarouge (FT-IR) .....	126
3.7.	Dosages .....	126
3.7.1.	Dosage de la cellulose .....	126
3.7.2.	Dosage des lignines .....	127
3.7.3.	Dosages des protéines .....	128
4.	<i>Caractérisation mécanique du liant et des composites</i> .....	129
4.1.	Mesure des performances mécaniques en traction .....	130
4.1.1.	Analyse par micro-machine de traction .....	131
4.1.2.	Analyse par macro-machine de traction .....	131
4.1.3.	Analyse dynamique mécanique (DMA) .....	133
4.2.	Mesure des performances mécaniques en compression .....	135
5.	<i>Caractérisation thermique du liant et des composites</i> .....	136
5.1.	Mesure de la porosité .....	136
5.2.	Analyse calorimétrique différentielle (DSC) .....	137
5.3.	Analyses thermogravimétrique (ATG) .....	140
5.4.	Méthode du Flash Laser .....	140
5.5.	Méthode du Fil Chaud .....	142
6.	<i>Caractérisation acoustique des composites</i> .....	144
7.	<i>Caractérisation de l'interface liant/renfort</i> .....	145
7.1.	Suivi de pénétration du chitosane au niveau du renfort par marquage .....	145
7.2.	Microscopie optique .....	146
7.3.	Microscopie électronique à balayage .....	146
8.	<i>Analyses numériques et modélisation</i> .....	147
8.1.	Optimisation de la mise en œuvre des composites via la réalisation d'un plan d'expérience composite centré .....	147
8.2.	Formulation du liant via la réalisation d'un plan d'expérience factoriel fractionnaire .....	148
Chapitre 3 : Résultats et discussion .....		150

1.	<i>Caractérisation du liant à base de chitosane</i> .....	151
1.1.	Propriétés du chitosane en solution.....	152
1.1.1.	Propriétés rhéologiques .....	152
1.1.2.	Tension de surface de solutions de chitosane.....	158
1.2.	Propriétés physico-chimiques de films de chitosane.....	161
1.2.1.	Détermination de la teneur en eau .....	161
1.2.2.	Caractérisation des propriétés thermiques.....	163
1.2.3.	Caractérisation des propriétés mécaniques .....	166
1.2.4.	Caractérisations structurales des films de chitosane .....	171
1.3.	Conclusion intermédiaire .....	173
2.	<i>Caractérisation du renfort</i> .....	174
2.1.	Caractérisation biochimique des broyats de tiges de tournesol.....	174
2.2.	Observation microscopique des cellules du renfort .....	175
2.3.	Caractérisation thermique des broyats de tiges de tournesol .....	177
2.4.	Caractérisation de l'interface liant/renfort .....	178
2.5.	Conclusion intermédiaire .....	180
3.	<i>Conception de composites</i> .....	182
3.1.	Réflexions sur la conception des composites .....	182
3.2.	Résultats du plan d'expérience composite centré .....	185
3.2.1.	Effet de la pression de compactage .....	187
3.2.2.	Effet du ratio massique liant/renfort.....	189
3.2.3.	Effet de la granulométrie.....	192
3.2.4.	Bilan sur les résultats du plan d'expérience composite centré .....	192
3.2.5.	Caractérisation des performances acoustiques .....	193
3.3.	Conclusion intermédiaire .....	195
4.	<i>Formulation du liant via la réalisation d'un plan d'expérience fractionnaire factoriel</i> 197	
4.1.	Objectifs et motivations .....	197
4.2.	Réalisation d'un plan d'expérience factoriel fractionnaire.....	200
4.3.	Performances mécaniques et thermiques des composites obtenus avec la meilleure formulation .....	200
4.3.1.	Caractérisation des performances mécaniques.....	200
4.3.2.	Caractérisation des performances thermiques.....	205

4.4. Conclusion intermédiaire .....	205
Conclusion générale et perspectives .....	206
Références bibliographiques .....	210
Annexes .....	242
<i>Annexe 1 : Liste des publications</i> .....	243
<i>Annexe 2 : Liste des communications</i> .....	248
<i>Annexe 3 : Détails de l'analyse du plan d'expérience composite centré</i> .....	250

## Liste des Figures

<i>Figure 1 : Organigramme technique du projet DEMETHER.....</i>	<i>23</i>
<i>Figure 2 : Consommation d'énergie en France par secteur d'activité (PBD, 2013) .....</i>	<i>25</i>
<i>Figure 3 : Carte des zones climatiques en France métropolitaine H1, H2 et H3 .....</i>	<i>29</i>
<i>Figure 4 : Exemple d'isolants thermiques d'origine végétale. A : fibres de chanvre (<a href="http://www.technichanvre.com">http://www.technichanvre.com</a>) ; B : bétons de chanvre obtenus à partir de chènevotte (<a href="http://www.chanvribloc.com">http://www.chanvribloc.com</a>) ; C : matelas isolant à base de fibres de lin ; D : ouate de cellulose en vrac ; E : granules de liège (<a href="http://www.isol-aide.be">http://www.isol-aide.be</a>) ; F : fibres de bois ; G : panneaux de fibres de bois (<a href="http://www.isonat.com">http://www.isonat.com</a>) et H : bottes de pailles.....</i>	<i>36</i>
<i>Figure 5 : Isolants d'origine animale. A : matelas de laine de mouton (<a href="http://www.habitat-ecologique.be">http://www.habitat-ecologique.be</a>) et B : isolant à base de plumes de canard .....</i>	<i>40</i>
<i>Figure 6 : Exemples d'isolants d'origine minérale. A : laine de verre ; B : laine de roche ; C : perlite en granulés ; D : argile expansée et E : vermiculite .....</i>	<i>43</i>
<i>Figure 7 : Exemples de matériaux isolants d'origine synthétique. A : plaques de polystyrène expansé et B : panneau moussé en polyuréthane .....</i>	<i>45</i>
<i>Figure 8 : Isolants " nouvelle génération ". A : panneaux isolants sous vide (<a href="http://tradinov-sas.fr">http://tradinov-sas.fr</a>) et B aérogel .....</i>	<i>47</i>
<i>Figure 9 : Morphologie de la tige de tournesol (Sun, 2014) .....</i>	<i>51</i>
<i>Figure 10 : Représentation schématique de l'organisation structurale des cellules de plantes lignocellulosiques.....</i>	<i>55</i>
<i>Figure 11 : Représentation schématique des trois constituants principaux des plantes lignocellulosiques.....</i>	<i>55</i>
<i>Figure 12 : Structure de l'unité de répétition de la cellulose (le cellobiose) .....</i>	<i>56</i>
<i>Figure 13 : Structures des principales unités de répétition des hémicelluloses .....</i>	<i>56</i>
<i>Figure 14 : Structures des monomères constitutifs de la lignine.....</i>	<i>56</i>
<i>Figure 15 : Répartition géographique des surfaces françaises dédiées à la culture du tournesol en 2012 (Proléa, 2013) .....</i>	<i>57</i>
<i>Figure 16 : Evolution des surfaces agricoles dédiées à la culture du tournesol, du soja et du colza en France (Proléa, 2013).....</i>	<i>58</i>
<i>Figure 17 : Modes de fracture pour la caractérisation de la liaison .....</i>	<i>67</i>
<i>Figure 18 : Types de fractures entre le liant et son substrat. A représente la fracture à l'interface, B représente la fracture cohésive dans le liant et C représente la fracture cohésive dans le substrat.....</i>	<i>68</i>

<i>Figure 19 : Structure générale de la lignine proposée par Freudenberg et Neish (1968).....</i>	<i>73</i>
<i>Figure 20 : Principales liaisons intermonomériques rencontrées dans les lignines (Buranov et Mazza, 2008).....</i>	<i>73</i>
<i>Figure 21 : Principaux dérivés de la chitine (Crini et al, 2009) .....</i>	<i>76</i>
<i>Figure 22 : Unités monomériques de N-acétyl-D-glucosamine constitutives de la chitine .....</i>	<i>76</i>
<i>Figure 23 : Schéma simplifié des trois formes cristallines de la chitine .....</i>	<i>77</i>
<i>Figure 24 : Unités monomériques de N-acétyl-D-glucosamine et de D-glucosamine constitutives du chitosane.....</i>	<i>78</i>
<i>Figure 25 : Illustration schématique de la polyvalence du chitosane (Dash et al, 2011) .....</i>	<i>79</i>
<i>Figure 26 : Procédé d'obtention du chitosane à partir de carapace de crustacées.....</i>	<i>80</i>
<i>Figure 27 : Grains de différents amidons observés en microscopie électronique à balayage MEB (grossissement x 280) (Boursier, 2005) .....</i>	<i>87</i>
<i>Figure 28 : Structure de l'amylose .....</i>	<i>88</i>
<i>Figure 29 : Structure de l'amylopectine .....</i>	<i>88</i>
<i>Figure 30 : Structure des alginates.....</i>	<i>91</i>
<i>Figure 31 : Structure du guar .....</i>	<i>92</i>
<i>Figure 32 : Formation de la base de Schiff (Guo, 1998).....</i>	<i>94</i>
<i>Figure 33: Mécanisme de réticulation du chitosane par le glutaraldehyde (GTA).....</i>	<i>94</i>
<i>Figure 34 : Hydrolyse de geniposide par <math>\beta</math>-glucosidase (Yang et al, 2011) .....</i>	<i>95</i>
<i>Figure 35 : Mécanisme de réticulation du chitosan par la Génipine (Muzzarelli, 2009) .....</i>	<i>96</i>
<i>Figure 36 : Représentation schématique de la réticulation ionique.....</i>	<i>97</i>
<i>Figure 37 : Représentation schématique de la réticulation entre le chitosane et l'alginate ...</i>	<i>98</i>
<i>Figure 38 : Schéma du mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire .....</i>	<i>99</i>
<i>Figure 39 : Moule en polypropylène utilisé pour la préparation de films de chitosane.....</i>	<i>105</i>
<i>Figure 40 : Différentes formes de films de chitosane usinés .....</i>	<i>106</i>
<i>Figure 41 : Broyats de tiges de tournesol de granulométrie comprise entre 3 et 5 mm.....</i>	<i>108</i>
<i>Figure 42 : Moules A (180 mm x 50 mm x 50 mm) et B (180 mm x 120 mm x 50 mm) utilisés pour la conception des composites. Les flèches rouges représentent le sens de compactage des composites. C représente la pré-charge en PVC utilisée pour homogénéiser le compactage .....</i>	<i>109</i>
<i>Figure 43 : Exemples de composites chitosane/broyats de tiges de tournesol obtenus avec le moule de 180 mm x 50 mm x 50 mm (A) et le moule de 180 mm x 120 mm x 50 mm (B).....</i>	<i>109</i>
<i>Figure 44 : Mécanisme de marquage du chitosane à la Rhodamine isothiocyanate (RITC) .....</i>	<i>110</i>
<i>Figure 45 : Schéma récapitulatif du cahier des charges de la caractérisation du liant.....</i>	<i>112</i>

Figure 46 : Angle de contact $\theta$ entre une surface solide et un liquide, $\gamma_{LS}$ est la tension interfaciale liquide/solide ; $\gamma_{LA}$ la tension superficielle liquide/air et $\gamma_{SA}$ la tension de surface solide/air.....	115
Figure 47 : Représentation schématique de la lame de Wilhelmy.....	116
Figure 48 : Comportements rhéologiques de liquides aux propriétés physiques différentes	118
Figure 49 : Etats d'enchevêtrement des polymères en fonction de la concentration.....	119
Figure 50 : Dispositif du rhéomètre de géométrie cylindrique concentrique.....	120
Figure 51 : Dispositif du rhéomètre de géométrie plan/plan.....	120
Figure 52 : Schéma des pics de diffraction d'un spectre .....	125
Figure 53 : Courbe "contrainte/déformation" d'un matériau soumis à un essai de traction	129
Figure 54 : Analyse par micro-machine de traction d'un film de chitosane .....	131
Figure 55 : Exemple d'échantillon composite découpé à la scie à ruban pour des analyses en traction .....	132
Figure 56 : Dispositif de mesure en traction d'un composite.....	132
Figure 57 : Analyse dynamique mécanique d'un film de chitosane .....	134
Figure 58 : Sens de compression testés sur les composites .....	136
Figure 59 : Représentation schématique du principe de la DSC.....	138
Figure 60 : Courbe typique de DSC. $T_g$ représente la température de transition vitreuse, $C_p$ désigne la capacité calorifique, $T_f$ la température de fusion et $T_c$ la température de cristallisation.....	139
Figure 61 : Principe de la méthode Flash Laser .....	141
Figure 62 : Mesure de la conductivité thermique via la méthode Flash Laser .....	142
Figure 63 : Mesure de la conductivité thermique au sein d'un composite à l'aide du Fil Chaud.....	143
Figure 64 : Dispositif du tube d'impédance (El Hajj et al, 2011) .....	144
Figure 65 : Echantillons de composites (chitosane/broyats de tiges de tournesol) préparés pour des mesures acoustiques .....	145
Figure 66 : Gamme de fréquences en Hz prises en compte dans le bâtiment.....	145
Figure 67 : Composants de la tige de tournesol .....	146
Figure 68 : Détermination de la masse molaire du chitosane par SEC MALLS.....	151
Figure 69 : Variation de la viscosité (Pa.s) en fonction du taux de cisaillement ( $s^{-1}$ ) et de la température ( $^{\circ}C$ ) .....	153
Figure 70 : Détermination de la concentration critique de recouvrement $C^*$ .....	155

<i>Figure 71 : Représentation des modules complexes <math>G'</math> et <math>G''</math> (Pa) en fonction de la déformation (%)</i>	156
<i>Figure 72 : Représentation des modules complexes <math>G'</math> et <math>G''</math> (Pa) en fonction de la fréquence (Hz)</i>	157
<i>Figure 73 : Représentation des modules complexes <math>G'</math> et <math>G''</math> (Pa) en fonction de la température (°C)</i>	158
<i>Figure 74 : Mesure de tension de surface d'une solution de chitosane à 4 % (m/v) en fonction du temps</i>	159
<i>Figure 75 : Mesure de la teneur en eau des films de chitosane A et B via la balance infrarouge</i>	162
<i>Figure 76 : Analyse thermogravimétrique (ATG) des films de chitosane A et B</i>	162
<i>Figure 77 : Courbe typique obtenu par analyse calorimétrique différentielle (DSC- 1er cycle- exothermique) sur les films de chitosane A et B</i>	164
<i>Figure 78 : Analyse calorimétrique différentielle (DSC- 2<sup>ème</sup> cycle ) des films de chitosane A et B</i>	164
<i>Figure 79 : Courbes de contrainte (MPa)-déformation (%) obtenues suite à des essais de traction sur les films de chitosane A et B</i>	167
<i>Figure 80 : Analyses dynamiques mécaniques (DMA) des films de chitosane A (A) et B (B)</i>	169
<i>Figure 81 : Diffractogrammes des rayons X des échantillons A et B</i>	172
<i>Figure 82 : Spectres FTIR des échantillons A et B</i>	172
<i>Figure 83 : Observations en microscopie électronique à balayage (MEB) d'une coupe longitudinale d'écorce de tournesol</i>	175
<i>Figure 84 : Observations en microscopie électronique à balayage (MEB) d'une coupe transversale de moelle de tournesol</i>	176
<i>Figure 85 : Marquage du chitosane à la rhodamine isothiocyanate pour le suivi de pénétration dans le renfort</i>	179
<i>Figure 86 : Observations à la loupe binoculaire de l'interface liant/renfort d'un composite chitosane marqué-broyat de tiges de tournesol</i>	180
<i>Figure 87 : Composites "chitosane/broyats", "chitosane/moelle" et "chitosane/écorce" préparés pour les mesures de porosités</i>	182
<i>Figure 88: Représentation schématique des corrélations entre les variables mesurées et étudiées</i>	185

Figure 89 : Courbes typiques contrainte-déformation obtenues sur les composites du plan composite centré dans le sens 1 (transverse) et dans le sens 2 (travers) en compression et mesure des performances mécaniques ( $R_{p0,2\%}$ ) et ( $\sigma_{max}$ ) .....	186
Figure 90 : Surfaces de réponse où la contrainte maximale (MPa) est la plus élevée en traction .....	187
Figure 91 : Surfaces de réponse où la contrainte maximale (MPa) est la plus élevée en compression.....	188
Figure 92 : Surfaces de réponse où le module d'Young (MPa) en traction est le plus élevé.	188
Figure 93 : Surfaces de réponse où le module d'Young (MPa) en compression est le plus élevé .....	188
Figure 94 : Surfaces de réponse où la conductivité thermique est optimale sur les composites fabriqués pour les essais en traction.....	190
Figure 95 : Surfaces de réponse où la conductivité thermique est optimale sur les composites fabriqués pour les essais en compression .....	191
Figure 96 : Mesure du coefficient d'absorption acoustique ( $\alpha$ ) sur un composite chitosane/broyats de tiges de tournesol .....	194
Figure 97 : Représentations graphiques des contraintes maximales (MPa) en fonction de différents ratios massiques (% m/m) de chitosane, de génipine, d'amidon, de guar et d'alginate.● représente l'alginate au niveau 2 (alginate/broyats de tournesol de 2,92 %) et ○ représente l'alginate au niveau 1 (alginate/broyats de tournesol de 1,46 %) .....	201
Figure 98 : Représentations des modules d'Young (MPa) en fonction de différents ratios massiques (% m/m) de chitosane, de génipine, d'amidon, de guar et d'alginate.● représente l'alginate au niveau 2 (alginate/broyats de tournesol de 2,92 %) et ○ représente l'alginate au niveau 1 (alginate/broyats de tournesol de 1,46 %) .....	203



## Liste des Tableaux

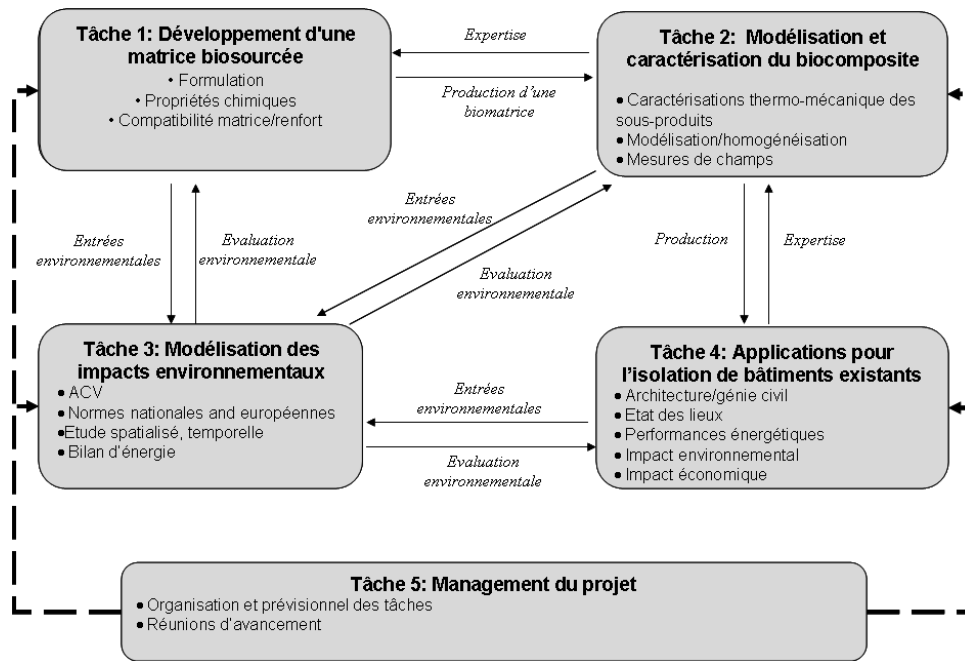
Tableau 1 : Conductivités thermiques de matériaux de construction (Lemaitre, 2011).....	28
Tableau 2 : Préconisations de résistances thermiques dans un bâtiment BBC selon Effinergie (Molle et Patry, 2011) .....	29
Tableau 3 : Niveaux réglementaires requis pour la Rth en fonction des zones climatiques françaises (ADEME, 2014) .....	29
Tableau 4 : Caractéristiques des principaux isolants d'origine végétale .....	35
Tableau 5 : Caractéristiques des principaux isolants d'origine animale .....	39
Tableau 6 : Caractéristiques des principaux isolants d'origine minérale.....	42
Tableau 7 : Caractéristiques des principaux isolants synthétiques .....	44
Tableau 8 : Caractéristiques des isolants "nouvelles génération" .....	47
Tableau 9 : Composition du tournesol (partie 1).....	52
Tableau 10 : Composition du tournesol (partie 2).....	53
Tableau 11 : Propriétés mécaniques des films de chitosane .....	83
Tableau 12 : Propriétés du chitosane (Crini et al, 2009) .....	85
Tableau 13 : Exemples d'application du chitosane comme liant dans le domaine biomédical .....	86
Tableau 14 : Concentrations en acide acétique utilisées pour la préparation de solutions de chitosane.....	104
Tableau 15 : Nomenclature relative à la taille des pores .....	137
Tableau 16 : Domaine de variations des paramètres opératoires du plan composite centré. Gr : Granulométrie des broyats de tiges de tournesol, R : ratio massique chitosane/broyats de tiges de tournesol, PC : pression de compactage lors de la préparation des composites chitosane/broyats de tiges de tournesol .....	148
Tableau 17 : Domaine de variations des paramètres opératoires du plan factoriel fractionnaire.....	149
Tableau 18 : Combinaison de 2 facteurs initiaux ( $F_1$ et $F_2$ ) pour l'obtention des 4 niveaux de chitosane.....	149
Tableau 19 : Tensions de surface déterminées par la méthode de la lame de Wilhelmy de différentes solutions de chitosane .....	160
Tableau 20 : Propriétés thermiques des films de chitosane. $\rho$ représente la masse volumique apparente, $C_p$ est la capacité calorifique à 20 °C, $T_g$ est la température de transition vitreuse,	

<i>T<sub>d</sub> la température de dégradation, <math>\alpha</math> la diffusivité thermique et <math>\lambda</math> la conductivité thermique.</i>	166
<i>Tableau 21 : Propriétés mécaniques des films de chitosane</i>	167
<i>Tableau 22 : Composition biochimique des broyats de tige de tournesol</i>	174
<i>Tableau 23 : Conductivités thermiques mesurées sur du vrac de broyats de tournesol</i>	177
<i>Tableau 24 : Degrés de porosité de composites "chitosane/broyats", "chitosane/moelle" et "chitosane/écorce" en fonction de la granulométrie des particules.</i>	183
<i>Tableau 25 : Propriétés mécaniques et thermiques des matériaux composites chitosane / broyats de tiges de tournesol, en fonction de la pression de compactage, de la granulométrie des broyats de tournesol et du rapport massique chitosane/tournesol</i>	193
<i>Tableau 26 : Propriétés mécaniques de composites préparées avec différentes formulations de liants à ratios liant/renfort non constants</i>	198
<i>Tableau 27 : Rappel des facteurs et niveaux du plan d'expérience factoriel fractionnaire employés</i>	200
<i>Tableau 28 : Résultats des tests mécaniques issus du plan factoriel fractionnaire obtenus avec la quantité minimale de chitosane</i>	204

## Introduction générale

L'économie verte est définie comme une activité économique dont l'objectif est un meilleur bien être humain et une plus grande justice sociale associés à une réduction des problèmes environnementaux. Cette économie verte fait appel à la notion de « filières vertes » qui désigne des filières durables de production depuis la source (matière première) jusqu'à la fin de vie du produit en passant par toutes les phases de production et d'utilisation. En 2009, le Commissariat Général au Développement Durable (CGDD) a identifié, puis, analysé les forces et les faiblesses de 17 filières environnementales. Parmi ces filières vertes, la filière "biomasse, valorisation matériaux" a été jugée à haut potentiel industriel. En effet, l'une des pistes actuellement utilisées pour la valorisation de la biomasse consiste à développer des matériaux biosourcés. Ce développement a donné naissance à la création de nouvelles filières agricoles, non alimentaires, pour faire face à ce nouveau marché. Cependant, comme dans le cas de la production des biocarburants de première génération (une autre filière verte) ce type de démarche peut parfois apparaître comme discutable en raison d'un risque de compétition entre ces produits et les ressources alimentaires pour l'occupation des terres arables. Une alternative à ces filières agricoles non alimentaires consiste à utiliser des sous-produits issus de l'agriculture (de type fibres broyées issues de céréales ou d'oléagineux) afin d'élaborer des matériaux biosourcés à forte valeur ajoutée. Ainsi, le développement des produits biosourcés s'inscrit dans une problématique globale de développement durable. Parmi ces matériaux biosourcés, ceux destinés à l'isolation thermique sont de première importance car ils s'inscrivent parfaitement dans de nouveaux cadres normatif et réglementaire. Par ailleurs, ils permettent de réduire la consommation énergétique des bâtiments et de stocker des quantités significatives de carbone qui échappent ainsi aux cycles courts.

Le projet ANR DEMETHER (DEveloppement de MatEriaux biosourcés issus de sous-produits de l'agriculture pour l'isolation THERmique des bâtiments existants) labellisé par les pôles de compétitivité Céréales Vallée et Viaméca a pour objectif d'utiliser des sous-produits issus de l'agriculture afin d'isoler thermiquement les bâtiments existants par des panneaux constitués de ces mêmes sous-produits. L'originalité de cette démarche consiste à utiliser des liants naturels à base de polysaccharides variablement formulés afin d'assurer la cohésion entre les sous-produits et obtenir des matériaux biosourcés compétitifs pour leurs performances thermiques, mécaniques et environnementales. Le projet DEMETHER se décompose en une tâche de management et 4 tâches scientifiques (Figure 1).



**Figure 1 : Organigramme technique du projet DEMETHER**

Ce travail de thèse s'inscrit au niveau des tâches 1 et 2 de ce projet et vise à développer un isolant thermique biosourcé en utilisant des broyats de tiges de tournesol liées par des adhésifs à base de polysaccharides et plus particulièrement de chitosane.

Le travail réalisé est retranscrit dans ce document en trois chapitres. Le chapitre 1 est dédié à la synthèse bibliographique. Cette partie est constituée de trois sous chapitres. Le premier, synthétise le contexte réglementaire, économique et social des isolants thermiques ainsi que la description des principaux isolants en fonction de leurs origines. Le deuxième sous-chapitre est axé sur la potentialité d'utilisation du tournesol et notamment des broyats de tiges de tournesol comme renfort de matériaux composites. Enfin, le troisième sous-chapitre est consacré aux liants biosourcés. Les mécanismes de liaisons sont abordés et un accent est mis sur la potentialité d'utilisation du chitosane comme liant. Les stratégies de formulation des liants sont également évoquées dans cette partie du manuscrit.

Le chapitre 2 est dédié à la description des techniques et méthodes expérimentales utilisées au cours de la thèse.

Un dernier chapitre (chapitre 3) expose les résultats obtenus sur les caractérisations thermo-mécaniques des liants polysaccharidiques utilisés, des broyats de tiges de tournesol et des composites issus de ces deux matières premières.

# **Chapitre 1 : Synthèse bibliographique**

Cette analyse bibliographique vise à donner au lecteur une vision synthétique de ce travail de thèse. Elle traitera, dans un premier temps, de l'isolation thermique des bâtiments dans les contextes français et européen. Dans une seconde partie, les potentiels du tournesol, des polysaccharides et du chitosane en particulier, comme matériaux de base pour le développement d'un composite isolant, seront abordés.

## **1. Contexte économique et environnemental du marché de l'isolation pour le bâtiment**

Une des problématiques majeures de ce siècle est le réchauffement climatique. C'est une des conséquences des activités humaines associées à des consommations importantes d'énergies fossiles depuis des décennies. La transition énergétique, en France et en Europe, est donc incontestablement l'un des principaux enjeux des prochaines années, particulièrement pour le secteur du bâtiment. Cet enjeu s'inscrit dans une logique de développement durable qui doit concilier les problématiques économiques, sociales et écologiques. Le développement durable fait référence à un développement de nos sociétés que la planète peut supporter sur le long terme. Aujourd'hui, les modèles de croissance en vigueur ne sont pas tenables au vu des ressources de la planète. Il faut donc les reformuler ce qui suppose de travailler d'une part sur les économies d'énergie et d'autre part sur l'utilisation d'énergies renouvelables (Ministère du Développement Durable, 2014).

### **1.1. Situation actuelle en Europe**

La filière verte constitue un enjeu très important en Europe tant du point de vue économique, politique, qu'environnemental. La parution de la Directive Européenne sur la Performance Energétique des Bâtiments (DEPEB) en 2002 ainsi que plusieurs réglementations, telle que la directive 2002/91/UE, ont permis d'établir un cadre réglementaire au niveau européen afin de favoriser la qualité environnementale du parc de bâtiments. On y trouve, entre autres, des recommandations d'isolation thermique pour réduire *in fine* la production de CO<sub>2</sub>.

Adoptée en octobre 2012 par l'Union Européenne (UE), la directive sur l'efficacité énergétique (2012/27/UE) voit ses effets se développer progressivement.

En effet, les Etats membres devaient communiquer à la Commission Européenne (CE) les mesures politiques pour atteindre l'objectif contenu dans l'article 7, selon lequel de nouvelles

économies d'énergie correspondant à 1,5 % des ventes annuelles d'énergie doivent être réalisées chaque année. De plus, de nouvelles normes européennes proposent depuis 2010 un système d'évaluation de la contribution des bâtiments au développement durable, basée sur une approche d'Analyse du Cycle de Vie (ACV). L'une des solutions consiste à utiliser des matériaux élaborés à partir de sous-produits issus de l'agriculture afin de les utiliser pour l'isolation des bâtiments existants.

## 1.2. Situation actuelle en France

La facture énergétique de la France pèse d'un poids considérable dans son économie. En 2012, elle était en hausse (de 12 %) et évaluée à 69 milliards d'euros (ADEME, 2013). Selon le rapport du Plan Bâtiment Durable (PBD, 2013), l'année 2013 a été marquée par le lancement d'un grand nombre de programmes destinés à accompagner la transition énergétique en France. Toutefois, le contexte économique contraint et la difficulté à améliorer certains dispositifs n'ont pas facilité la mobilisation de la filière. En France, le secteur du bâtiment est responsable de plus de 40 % des consommations d'énergie, contre 31 % pour les transports et 20 % pour l'industrie (20 %) (Figure 2).

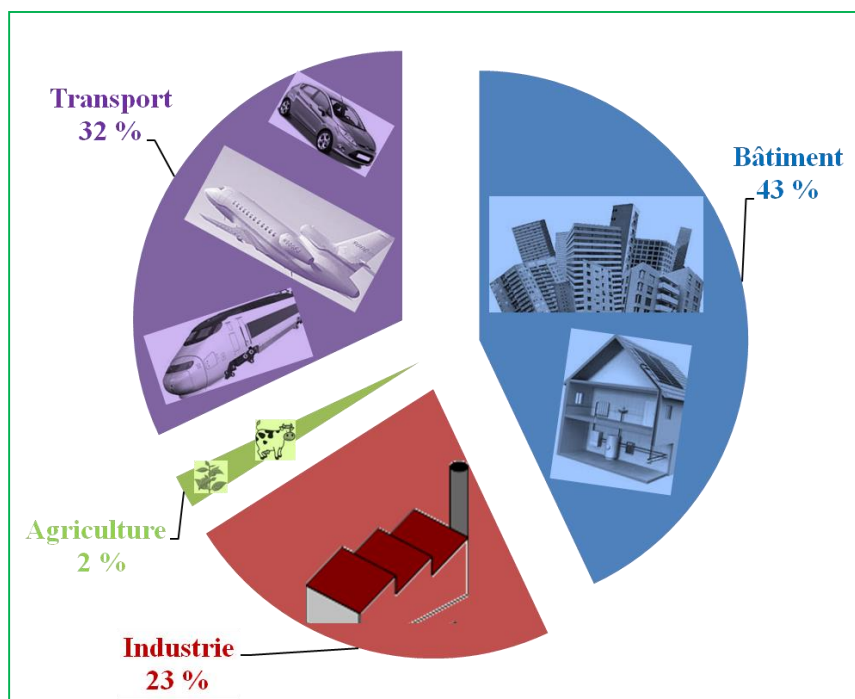


Figure 2 : Consommation d'énergie en France par secteur d'activité (PBD, 2013)

Il génère par ailleurs 25 % des émissions de gaz à effet de serre (GES), contre 28 % pour les transports et 21 % pour l'industrie (ADEME, 2013). Cette consommation ramenée à une

surface de bâti représente en moyenne 250 kWh.m<sup>-2</sup>.an<sup>-1</sup>, les bâtiments les plus énergivores atteignant 400 kWh.m<sup>-2</sup>.an<sup>-1</sup>. Selon le Commissariat Général du Développement Durable (2014), cette consommation est quasi stable, pour la seconde année consécutive, du fait du relatif maintien (0,4 %) de la consommation du secteur résidentiel.

Dans le secteur tertiaire qui regroupe l'ensemble des activités économiques visant à fournir des services (hôpitaux, banques, écoles,...), la consommation a diminué de 1,3 % en 2013 après - 2,0 % en 2012.

Dans les secteurs résidentiel et tertiaire, le gaz naturel et les produits pétroliers sont de plus en plus remplacés par l'électricité, et dans une moindre mesure par les énergies thermiques renouvelables. Par convention, on appelle énergies thermiques renouvelables le bois de chauffage non marchand, les déchets urbains ou industriels renouvelables, la géothermie valorisée sous forme de chaleur, le solaire thermique actif, les résidus de bois et de récoltes, le biogaz, les biocarburants et les pompes à chaleur (ADEME, 2013). Selon l'ADEME (2013), l'électricité d'origine hydraulique, éolienne, solaire photovoltaïque et géothermique, bien que renouvelable, est classée dans le terme globale «électricité».

C'est dans ce contexte général que le Grenelle de l'Environnement, puis les travaux engagés depuis 2012 en faveur de la transition énergétique, ont proposé différents programmes pour l'efficacité énergétique du secteur du bâtiment (PBD, 2013). En effet, plusieurs objectifs se mêlent à différentes échéances temporelles. Ils résultent à la fois d'engagements internationaux et de lois nationales. Sur le plan des émissions de GES, la loi du 3 août 2009 dite Grenelle 1, s'est appropriée l'objectif de division par 4 des émissions de GES d'ici 2050 (soit une cible de 140 MtéqCO<sub>2</sub>). C'est sous l'angle de l'efficacité énergétique et de la diminution de la consommation d'énergie que la France a choisi d'orienter sa politique relative au secteur résidentiel-tertiaire. Dans ce cadre, la loi Grenelle 1 et la loi du 12 juillet 2010, dite loi Grenelle 2, fixent un certain nombre d'objectifs sectoriels :

- généraliser la construction des " bâtiments basse consommation " (BBC) à l'horizon 2012 et les " bâtiments à énergie positive " (BEP) à l'horizon 2020 ;
- réduire les consommations d'énergie du parc de bâtiments existants d'au moins 38 % d'ici 2020 et, à cette fin, conduire un programme ambitieux de rénovations thermique et énergétique des bâtiments pour atteindre le rythme de 400 000 rénovations de logements, chaque année à compter de 2013 ;
- rénover l'ensemble des logements sociaux, avec, d'ici 2020, la réalisation de travaux sur les 800 000 logements sociaux les plus énergivores ;

- engager avant 2012, la rénovation de tous les bâtiments de l'Etat et de ses établissements publics, afin de réduire leur consommation énergétique de 40 % et leurs émissions de GES de 50 % ;
- engager des travaux de performance énergétique dans les bâtiments du parc tertiaire ou accueillant une activité de service public, dans un délai de huit ans à partir de 2012 ;
- accompagner et mobiliser les professionnels du secteur pour relever les défis qui se présentent en termes de recrutement, formation, qualification et développement des filières industrielles.

Le but à terme est d'obtenir un bilan énergétique positif des bâtiments. Les matériaux agrosourcés représentent une opportunité de remplacer l'utilisation de carbone fossile dans le bâtiment par des sous-produits issus de l'agriculture en industrialisant les filières de production et en profitant du contexte favorable lié au Grenelle de l'Environnement. L'utilisation de sous-produits, actuellement non ou peu valorisés, devrait permettre ainsi de stocker du carbone pendant la durée de vie de l'immeuble, alors que leur transformation en énergie libère ce même carbone dans un cycle rapide. Etant donné le nombre potentiel de bâtiments à rénover, cela représente un potentiel de stockage de carbone important sur des cycles longs.

### **1.3. Nouvelles normes françaises sur l'isolation thermique**

#### **1.3.1. Notion de conductivité thermique**

Chaque matériau est caractérisé par sa conductivité thermique  $\lambda$  et par sa résistance thermique ( $R_{th}$ ).

La conductivité thermique s'exprime en  $W.m^{-1}.K^{-1}$ , elle mesure le flux de chaleur par seconde et par mètre carré de surface qui traverse une épaisseur de paroi de 1 m soumise à un écart de température égal à 1 K. Cette grandeur caractérise l'aptitude d'un matériau à être "traversé" par la chaleur. Plus  $\lambda$  est faible, plus le matériau est isolant. Dans le bâtiment, un matériau est considéré comme isolant thermique si  $\lambda < 0,12 W.m^{-1}.K^{-1}$ . (Abdou et Boudaiwi, 2013 ; Lemaitre, 2011). Cette conductivité croît avec :

- la masse volumique du matériau (plus il y a d'air et plus le transfert de chaleur est freiné) ;
- l'humidité dans le matériau (l'eau contenue dans les pores favorise le transfert de chaleur plus que l'air)
- la température du matériau ;



Le Tableau 1 donne quelques valeurs de conductivité thermique pour différents matériaux de construction à 10 °C (Lemaitre, 2011).

*Tableau 1 : Conductivités thermiques de matériaux de construction (Lemaitre, 2011)*

Matériaux	$\lambda$ (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>1</sup> )
Aluminium	230
Acier	3,5
Marbre	2,9
Verre à vitre	1 à 1,5
Plâtre enduit	0,46
Bois	0,11 à 0,15
Matières plastiques alvéolaires	0,042 à 0,037

La résistance thermique ( $R_{th}$ ) est fonction de la conductivité thermique du matériau et de son épaisseur (1.1).

$$R_{th} = \frac{e}{\lambda} \quad (1.1)$$

$R_{th}$  : la résistance thermique (m<sup>2</sup>.K.W<sup>-1</sup>) ;

$e$  : l'épaisseur du matériau (m) ;

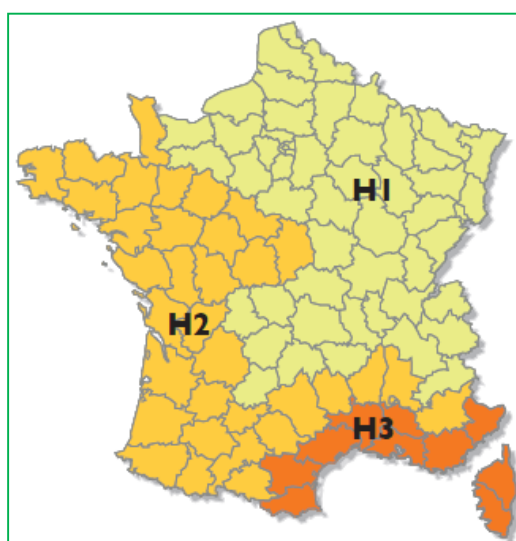
$\lambda$  : la conductivité thermique (W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>).

Plus la valeur de  $R_{th}$  est importante plus la paroi est isolante. On peut augmenter  $R_{th}$  en augmentant l'épaisseur du matériau. Pour atteindre les performances d'un bâtiment BBC, l'association Effinergie (Effinergie, 2014) préconise d'atteindre les résistances thermiques de parois données dans le Tableau 2.

Les valeurs basses sont les  $R_{th}$  préconisées dans le sud de la France (Zone H3) et les valeurs hautes dans l'est (Zone H1). Il n'y a pas de valeur maximum. Plus les  $R_{th}$  sont élevées, plus les pertes d'énergie sont réduites. Cependant, selon l'ADEME (2014) la résistance thermique  $R_{th}$  d'une paroi rénovée doit être supérieure ou égale au niveau minimal réglementaire (Tableau 3), qui dépend de la zone climatique (Figure 3).

**Tableau 2 : Préconisations de résistances thermiques dans un bâtiment BBC selon Effinergie (Molle et Patry, 2011)**

	Résistance thermique $R_{th}$ ( $m^2.K.W^{-1}$ )
Murs donnant sur l'extérieur	3,2 à 5,5
Toiture	6,5 à 10
Plancher bas sur terre-plein	2,4 à 4
Plancher bas sur vide sanitaire	3,4 à 5



**Figure 3 : Carte des zones climatiques en France métropolitaine H1, H2 et H3**

**Tableau 3 : Niveaux réglementaires requis pour la  $R_{th}$  en fonction des zones climatiques françaises (ADEME, 2014)**

Type de paroi opaque	Résistance thermique minimale $R_{th}$ de l'ensemble paroi + isolant ( $m^2.K.W^{-1}$ )	
	Zone climatique H1, H2 et H3 à plus de 800 m d'altitude	Zone climatique H3 à moins de 800 m d'altitude
Mur extérieur, toiture de pente $> 60^\circ$	2,3	2
Mur ou plancher bas donnant sur l'extérieur	2	2
Plancher bas donnant sur l'extérieur	2,3	2
Comble perdu	4,5	4,5
Comble aménagé, toiture de pente ( $>60^\circ$ )	4	4
Toiture terrasse	2,5	2,5

### **1.3.2. Réglementation thermique 2012 (RT 2012)**

La réglementation thermique 2012 (RT-2012) a été rédigée afin de respecter les engagements écologiques de la France dans la continuité des lois Grenelle 1 et 2 (Molle et Patry, 2011). Cette réglementation s'applique à tous les bâtiments neufs ou parties nouvelles de bâtiments.

La RT 2012 impose un seuil maximal de consommation d'énergie et impose de diviser par trois la consommation énergétique moyenne des constructions neuves. Les réglementations thermiques précédentes n'ont permis en 30 ans que de diviser par deux les consommations énergétiques moyennes des constructions neuves (Molle et Patry, 2011).

Cette réglementation comporte trois grands objectifs :

- Un objectif chiffré de consommation énergétique moyenne de  $50 \text{ kWh.m}^{-2}.\text{an}^{-1}$ . Plusieurs paramètres viennent moduler cette valeur comme les émissions de GES des bâtiments, la localisation géographique, les caractéristiques et l'usage des bâtiments.
- Une évolution technologique et industrielle significative dans la conception et la réalisation des bâtiments (régulateurs de chauffage, systèmes d'éclairage ou de chauffage de l'eau...).
- Une offre énergétique équilibrée, faiblement émettrice de GES et contribuant à l'indépendance énergétique nationale (incitation à l'utilisation des énergies renouvelables) (Molle et Patry, 2011).

Il est à noter qu'en 2010, environ 315 000 logements ont été construits dont 170 000 en maisons individuelles et 145 000 en logements collectifs. C'est bien peu à côté des 33 millions de logements que compte la France, dont 19 millions de maisons individuelles et 14 millions de logements collectifs (Molle et Patry, 2011). La part du neuf représente 1 % du parc total d'habitations. A cette allure, en 2050, les logements produits depuis 2000 représenteront plus du tiers du parc de logement. Ceux construits après 2012 correspondront donc à 25 % du parc immobilier (Molle et Patry, 2011). Si la RT 2012 est primordiale pour agir sur l'efficacité énergétique des logements neufs, le gisement de progrès principal se situe en fait sur le parc existant d'habitations.

Le législateur ayant compris l'importance de ce problème, il a décidé d'encourager (par des incitations fiscales, notamment) et de réglementer la rénovation thermique. La mesure phare actuellement en vigueur est la réglementation thermique sur l'existant (RT Existant) qui date de 2007 (Molle et Patry, 2011).

### **1.3.3. Réglementation thermique sur l'existant (RT Existant)**

Définie dans le décret n° 2007-360 du 19 mars 2007 relatif aux études de faisabilité des approvisionnements en énergie, aux caractéristiques thermiques, à la performance énergétique des bâtiments existants et à l'affichage du diagnostic de performance énergétique, la RT Existant impose une amélioration significative de la performance énergétique d'un bâtiment lorsqu'il fait l'objet de travaux susceptibles d'apporter de tels changements (Molle et Patry, 2011).

La RT Existant impose au maître d'ouvrage d'améliorer significativement la performance énergétique de son bien à l'occasion des travaux de rénovation et permet à l'ensemble du parc de bâtiments français d'avancer vers une baisse de ses dépenses énergétiques et de ses émissions de GES. Par exemple, si un propriétaire décide d'entreprendre des travaux d'isolation des combles perdus de son logement, il est tenu d'isoler suffisamment afin d'atteindre une résistance thermique  $R_{th}$  minimale de  $4,5 \text{ W.m}^{-2}$  (Molle et Patry, 2011).

## **2. Généralités sur les isolants thermiques**

Afin de réduire la consommation d'énergie dans le secteur du bâtiment, les recherches visent une meilleure isolation de l'enveloppe et une minimisation des pertes thermiques à travers les murs, les planchers, la toiture et les parois vitrées du bâtiment quand l'intérieur est chauffé ou climatisé. Pour cela, et afin de limiter la propagation de la chaleur entre l'intérieur et l'extérieur, il est indispensable de recourir à l'usage d'isolants thermiques (Chami, 2009). Ces isolants limitent le transfert thermique grâce à leurs faibles conductivités thermiques. Les matériaux isolants sont généralement classés en fonction de leur nature (végétale, animale, minérale et synthétique) ou de leur mode de conditionnement (en vrac, en laine, en panneaux composites et en rouleaux).

### **2.1. Notion de matériau composite**

Un matériau composite est constitué d'un liant appelé également matrice, et d'un renfort, constitué de fibres (Chatain, 2001). C'est un assemblage d'au moins deux composants, de structure différente et dont les qualités individuelles se combinent et se complètent pour donner des performances globales améliorées.

Cette définition est très générale puisqu'elle englobe les papiers/cartons, les panneaux de particules, les toiles enduites, les pneumatiques, les revêtements d'étanchéité, les bétons etc.

Les matériaux composites, développés pour des applications mécaniques sont composés le plus souvent de liants synthétiques (résines polyester, époxyde, etc.) et de charges. Le renfort apporte au matériau composite ses performances mécaniques élevées et diminue le coût de production du composite alors que le liant a généralement pour rôle de transmettre aux fibres les sollicitations extérieures et de les isoler de l'environnement (Baley, 2013). L'ensemble liant-renfort peut être considéré comme un matériau homogène (Berthelot, 2005a).

Cependant, les applications recherchées ne sont pas toujours d'ordre mécanique ce qui peut impacter significativement le rôle et les caractéristiques du liant et du renfort. Ainsi, si on considère les composites dont la fonction est l'isolation thermique, le renfort aura plus un rôle d'isolant et c'est le liant qui apportera au composite ces propriétés mécaniques. C'est le cas par exemple des bétons de chanvre qui sont employés comme isolants thermiques (Nozahic et Amziane, 2012 ; Nozahic et al, 2012). Les liants les plus utilisés pour ce type de composite isolant sont des liants hydrauliques constitués de chaux et de ciment (Nozahic, 2012).

Les propriétés des composites, en général, sont modulables en fonction de la nature et du taux de liant et de renfort. Le composite trouve des applications dans différents domaines selon ses performances. Il peut être isolant ou conducteur électrique et/ou thermique, avoir un coefficient de dilatation thermique spécifique à l'application visée, et être optimisé pour l'absorption d'énergie (impact, acoustique). Il peut prendre des géométries complexes et/ou avoir de grandes dimensions et intégrer de nombreuses fonctionnalités (éléments décoratifs, protection, ...). Il est à noter que ces performances dépendent également de l'interface, c'est-à-dire, de la zone d'adhésion entre le renfort et le liant. L'interface joue un rôle prépondérant dans la tenue du composite lorsqu'il est soumis à des contraintes. Elle assure la compatibilité liant/renfort en transmettant les contraintes (Morel, 2009).

## **2.2. Notions d'isolation et d'absorption acoustiques**

L'isolation acoustique est l'ensemble des procédés mis en œuvre pour obtenir la qualité acoustique recherchée. Elle représente la valeur en décibel (dB) de l'isolation entre deux locaux ou entre un local et l'extérieur. Elle est mesurée *in situ* dans le bâtiment en émettant un bruit élevé dans le local d'émission et en mesurant le niveau de bruit à l'aide d'un sonomètre dans le local de réception (Gallauziaux et Fedullo, 2011).

L'absorption acoustique est le pouvoir qu'ont certains matériaux de laisser pénétrer une partie de l'énergie sonore qui vient frapper leur surface. Un matériau absorbant va donc améliorer la qualité acoustique de la pièce où il est posé mais ne va pas réduire la part de bruit qui traverse

la cloison vers le local voisin. Autrement dit, un matériau absorbant sert uniquement à diminuer le niveau sonore à l'intérieur d'un local (CNIDEP, 2007).

L'absorption acoustique d'un matériau est caractérisée par son coefficient d'absorption acoustique " $\alpha$ " qui représente le rapport entre l'énergie absorbée et l'énergie incidente. Il s'exprime en  $\text{dB.m}^{-1}$ . Ce rapport est lié à la nature du matériau, mais varie aussi avec la fréquence du son qui le traverse. Pour chaque matériau, un spectre d'absorption peut être établi par la méthode du tube d'impédance. Le spectre d'absorption est une courbe des valeurs de  $\alpha$  en fonction de la fréquence (Hz) (Gallauziaux et Fedullo, 2011). Lorsque  $\alpha = 1$  ou tend vers 1 cela signifie qu'aucune énergie n'est réfléchiée, donc le matériau est très absorbant et lorsque  $\alpha = 0$  ou tend vers 0, cela signifie que toute l'énergie est réfléchiée. Le matériau, dans ce cas, est dit réfléchissant (Gallauziaux et Fedullo, 2011). La capacité d'absorption acoustique de matériaux à propriétés d'isolation thermique est un critère de plus en plus recherché dans le secteur du bâtiment (Glé et al, 2012).

### **2.3. Notion d'énergie grise**

L'impact des matériaux sur l'environnement est multicritères. L'énergie grise exprimée en  $\text{J.m}^{-3}$  ou  $\text{kWh.m}^{-3}$  est l'un de ces critères. Elle quantifie la quantité réelle d'énergie utilisée pour fabriquer un produit et constitue un indicateur écologique important, notamment pour connaître les rejets en  $\text{CO}_2$ . Ainsi, un matériau n'aura pas la même énergie grise selon qu'il est produit localement ou importé. Néanmoins, d'autres critères doivent être pris en compte pour évaluer l'impact environnemental d'un matériau. Ainsi, l'analyse de son cycle de vie permet de prendre en compte sa durée de vie et sa capacité à être recyclé.

Un matériau économe en énergie peut avoir une durée de vie courte et nécessiter de l'énergie pour son entretien ou son usage au cours de son cycle de vie avant de finir comme déchet non recyclable. Inversement, un matériau peut être très consommateur d'énergie grise en début de vie mais être pérenne, recyclable, biodégradable ou devenir un déchet inerte sans danger pour l'environnement (Gallauziaux et Fedullo, 2011). C'est pour cette raison que l'origine des matériaux est un des paramètres les plus importants pour évaluer leurs performances mais également leur écobilan.

### **2.4. Isolants végétaux**

Depuis les années 70, de nombreuses fibres végétales (bois, lin, chanvre, pailles...), ont été utilisées à l'état brut, à l'état transformé (laine, panneaux ou matelas) ou encore comme

renfort de matériaux composites pour leurs propriétés d'isolants thermiques. Pour chacune de ces catégories les méthodes de mises en œuvre, les types de produits finis et leurs niveaux de performances diffèrent (Gallauziaux et Fedullo, 2011).

Le Tableau 4 synthétise les caractéristiques des principaux isolants thermiques d'origine végétale.

#### **2.4.1. Chanvre**

Le chanvre est une plante cultivée pour ses fibres et ses graines qui trouvent des débouchés dans de nombreux secteurs industriels allant de l'industrie textile, l'industrie automobile, à l'industrie du bâtiment (Nozahic, 2012). Le chanvre agricole (*Cannabis sativa*, contenant au maximum 0,2 % d'agent psychotrope) est la seule plante autorisée en Europe (Gallauziaux et Fedullo, 2011). Cette plante est capable de produire dix tonnes de matière sèche par hectare en trois à quatre mois dans des sols pauvres n'exigeant aucun traitement chimique et très peu d'eau (Gallauziaux et Fedullo, 2011).

Le chènevis (graine) est récolté à la moissonneuse-batteuse et les pailles résultantes servent à fabriquer la laine de chanvre. Les pailles sont tout d'abord séchées et découpées, pour former des tranches de différentes tailles. Elles sont ensuite défibrées mécaniquement, opération consistant à séparer les fibres (écorces de la plante) de la chènevotte (cœur de cellulose). Puis, les fibres sont affinées, calibrées et thermoliées dans un four avec d'autres fibres servant de liant (le plus souvent des fibres de polyester) afin d'obtenir la laine de chanvre.

Les fibres de faible masse volumique sont généralement utilisées pour la confection de rouleaux de laine et celles de plus forte densité pour la confection de panneaux de laine (Figure 4-A).

Les laines de chanvre ont plusieurs atouts : une faible masse volumique de l'ordre de  $40 \text{ kg.m}^{-3}$ , une faible énergie grise ( $35 \text{ kWh.m}^{-3}$ ) et une conductivité thermique de l'ordre de  $0,04 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Cependant, elles sont inflammables et leur coût (entre 25 et 35 € le  $\text{m}^2$ ) est 10 % plus élevé que les laines minérales (Gallauziaux et Fedullo, 2011).

**Tableau 4 : Caractéristiques des principaux isolants d'origine végétale**

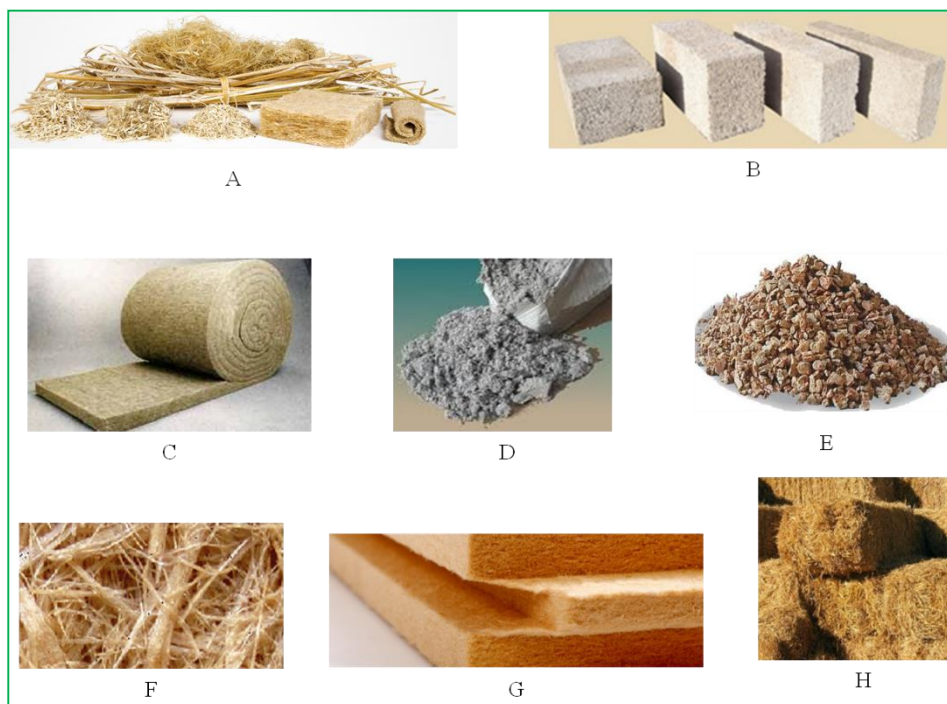
Isolants d'origine végétale	$\lambda$ (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Coût en €/m <sup>2</sup> (HT)	$\alpha$ pour 50 mm d'épaisseur à 2000 Hz	Energie grise (kWh.m <sup>-3</sup> )	Masse volumique (kg.m <sup>3</sup> )	Références bibliographiques
<b>Chanvre</b> (Laine, vrac, Béton)	0,039-0,12	25-35	0,5	35	100-150	Bouchié et al, 2013; CNIDEP, 2007 ; Gallauziaux et Fedullo, 2011 ; Molle et Patry, 2011
<b>Lin</b> (Laine, vrac, matelas)	0,037-0,050	20-30	/	30	20-150	Bouchié et al, 2013 ; Gallauziaux et Fedullo, 2011
<b>Cellulose</b> (Ouate, panneaux, Granulat)	0,037-0,042	25-35	0,9	6	30-65	Bouchié et al, 2013; CNIDEP, 2007 ; Gallauziaux et Fedullo, 2011 ; Molle et Patry, 2011
<b>Liège</b> (Granulat)	0,035-0,055	45-60	0,8	80-90	60-160	Bouchié et al, 2013; CNIDEP, 2007 ; Gallauziaux et Fedullo, 2011 ; Molle et Patry, 2011
<b>Bois</b> (Laine, Panneaux, Fibres)	0,038-0,049	25-63	0,8	13-1400	340-390	Bouchié et al, 2013; Gallauziaux et Fedullo, 2011 ; Molle et Patry, 2011
<b>Paille</b> (vrac, bloc)	0,05-0,075	10-15	/	4-100	110-450	Bouchié et al, 2013; Gallauziaux et Fedullo, 2011 ; Molle et Patry, 2011

La chèvénotte se présente sous forme de particules de cellulose de 2 cm environ. Elle peut être utilisée comme isolant en vrac par déversement dans les combles non aménagés. Sa conductivité thermique est de l'ordre de 0,05 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>. Elle peut être mélangée à un liant minéral, comme la chaux naturelle aérienne (qui réagit avec le CO<sub>2</sub> de l'air) ou le ciment



naturel (mélange de calcaire et d'argile) pour former un conglomerat ou un composite isolant comme le béton de chanvre (Magniont, 2010 ; Nozahic, 2012) (Figure 4-B).

Les bétons de chanvre présentent de bonnes propriétés d'isolation acoustique et une masse volumique faible (100 à 300 kg.m<sup>-3</sup>). Cependant, la bibliographie souligne un certain nombre d'inconvénients qui limitent le développement à grande échelle de ce type de matériau (Magniont 2010 ; Nozahic, 2012 ; Nozahic et Amziane, 2012 ; Nozahic et al, 2012). Le premier est lié au séchage des particules de chènevotte. En effet, celles-ci étant très hydrophiles, il y a nécessité d'un temps de séchage important. Le second réside dans ses performances mécaniques limitées, notamment la résistance à la compression qui est inférieure à 2 MPa (Nozahic et Amziane, 2012). Cet inconvénient ne permet qu'une utilisation en remplissage sur une ossature porteuse. Enfin, la conductivité thermique des bétons de chanvre (comprise entre 0,06 et 0,2 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) est deux à trois fois supérieure à celles des laines minérales classiques.



**Figure 4 : Exemple d'isolants thermiques d'origine végétale. A : fibres de chanvre (<http://www.technichanvre.com>) ; B : bétons de chanvre obtenus à partir de chènevotte (<http://www.chanvribloc.com>) ; C : matelas isolant à base de fibres de lin ; D : ouate de cellulose en vrac ; E : granules de liège (<http://www.isol-aide.be>) ; F : fibres de bois ; G : panneaux de fibres de bois (<http://www.isonat.com>) et H : bottes de pailles.**

### 2.4.2. Lin

Le lin (*Linum usitatissimum*) est une plante oléagineuse annuelle à petites feuilles pouvant atteindre 1 m de hauteur dont les fibres sont très résistantes vis-à-vis des contraintes mécaniques et les graines riches en acides gras polyinsaturés (Gallauziaux et Fedullo, 2011).

Pour la fabrication de produits d'isolation, on utilise les fibres courtes du bas de la tige qui ne sont pas exploitées par l'industrie du textile (Lazko et al, 2013). La partie récupérée est cardée, c'est-à-dire démêlée avec des peignes ou des rouleaux à picots métalliques pour produire des couches de fibres superposées. Ces fibres sont thermoliées à haute température pour créer une sorte de ouate (ou matelas) avec des fibres de polyester (15 à 40 %) (Figure 4-C).

Les avantages de l'utilisation de ce matériau isolant sont principalement : sa faible conductivité thermique ( $\lambda$  entre 0,037 et 0,040 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>), sa faible masse volumique (entre 20 et 150 kg.m<sup>-3</sup>), son coût qui est dans la moyenne des isolants d'origine végétale (entre 20 et 30 € le m<sup>2</sup>) et enfin son énergie grise faible (30 kWh.m<sup>-3</sup>). Cependant, les fibres de polyester additionnées durant la mise en œuvre des matelas de lin compromettent le recyclage de ce matériau. De plus, les fibres de lin étant très sensibles au feu, aux moisissures et aux insectes, elles nécessitent un traitement avec du sel de bore ou du silicate de sodium, ce qui peut provoquer des dégagements de gaz toxiques lors d'incendie (Bouchié et al, 2013 ; Gallauziaux et Fedullo, 2011). Selon Lazko et al (2013) l'hydroxyde d'aluminium peut être également employé comme traitement ignifugeant du lin.

### 2.4.3. Ouate de cellulose

La ouate de cellulose (Figure 4-D) est issue du recyclage du papier qui est broyé, défibré, puis malaxé avec des produits de traitement (comme l'acide borique, l'hydrate d'alumine ou le tanin fongicide...) pour résister au feu, aux insectes, aux rongeurs et aux moisissures.

Les panneaux de ouate de cellulose sont thermoliés généralement avec des fibres polyoléfiniques (polyéthylène ou polypropylène) chimiquement inertes.

La ouate de cellulose est un isolant léger (en vrac sa masse volumique est de 30 kg.m<sup>-3</sup> et en panneau elle est de 100 kg.m<sup>-3</sup>), de faible conductivité thermique (entre 0,038 et 0,043 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>), de coût compétitif (19 € le m<sup>2</sup>) et de faible énergie grise. De plus, la ouate de cellulose peut-être recyclée et compostée si elle ne contient pas de sel de bore. Cependant, ce matériau est considéré comme sensible au tassement et son inconvénient majeur est le dégagement de poussières lors de sa pose (Bouchié et al, 2013 ; Gallauziaux et Fedullo, 2011 ; Molle et Patry 2011).

#### **2.4.4. Liège**

Le liège (Figure 4-E) est l'écorce du chêne vert. Il est constitué de cellules mortes formant un tissu homogène imprégné d'une substance grasseuse qui améliore sa tenue à l'humidité et le rend résistant aux insectes et aux rongeurs. La récolte du liège s'effectue tous les 10 ans, pendant 150 ans. C'est donc un isolant renouvelable, à un rythme très lent. Il est utilisé en construction sous diverses formes : en vrac, aggloméré, comprimé ou expansé.

Le liège sous forme de panneaux est destiné à revêtir sols et murs pour l'isolation thermique et phonique grâce aux faibles valeurs de  $\lambda$  (entre 0,035 et 0,055 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) et au fort coefficient d'absorption acoustique ( $\alpha = 0,8$  à 2000 Hz). Cependant, son expansion (par action de la vapeur d'eau) et son transport consomment de l'énergie grise. De plus, son prix est assez élevé et se situe entre 45 et 60 € le m<sup>2</sup> (Bouchié et al, 2013 ; CNIDEP, 2007 ; Gallauziaux et Fedullo, 2011 ; Molle et Patry, 2011).

#### **2.4.5. Fibres de bois**

Les fibres de bois (Figure 4-F) sont utilisées en vrac ou sous forme de panneaux de fibres agglomérées (fibragglos) (Figure 4-G) sous pression et à chaud par un liant hydraulique (ciment, plâtre...). Ces traitements les rendent résistantes au feu, aux rongeurs et aux insectes (Gallauziaux et Fedullo, 2011). La conductivité thermique est estimée entre 0,038 et 0,05 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>. Ce produit présente de bonnes performances pour l'isolation acoustique ( $\alpha = 0,8$  à 2000 Hz). Cependant, la fabrication des panneaux de fibres de bois est gourmande en énergie grise (1400 kWh.m<sup>-3</sup>) et le prix de cet isolant entre 25 et 63 € le m<sup>2</sup> est assez élevé (Bouchié et al, 2013 ; CNIDEP, 2007 ; Gallauziaux et Fedullo, 2011 ; Molle et Patry, 2011).

#### **2.4.6. Paille**

La paille est disponible partout en France. Elle est le plus souvent utilisée sous forme de bottes de paille comprimées (ballots superposés) (Figure 4-H) qui sont empilées et recouvertes de panneaux ou d'un enduit. Sa conductivité thermique est de l'ordre de 0,055 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>.

La compression de la paille ainsi que l'ajout d'un enduit (chaux) améliore sa tenue au feu. La paille reste toutefois un matériau facilement "attaquable" par les rongeurs et les insectes, surtout lors de la pose. Ce matériau a un très bon rapport qualité/prix, entre 10 et 15 € le m<sup>2</sup> (Bouchié et al, 2013 ; Gallauziaux et Fedullo, 2011 ; Molle et Patry, 2011).

## 2.5. Isolants d'origine animale utilisés en France

Le Tableau 5 synthétise les principales caractéristiques des isolants thermiques d'origine animale.

*Tableau 5 : Caractéristiques des principaux isolants d'origine animale*

Isolants d'origine animale	$\lambda$ (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Coût en €/m <sup>2</sup> (HT)	$\alpha$ pour 50 mm d'épaisseur à 2000 Hz	Energie grise (kWh.m <sup>-3</sup> )	Masse volumique (Kg.m <sup>-3</sup> )	Références bibliographiques
<b>Laine de mouton</b>	0,035-0,044	25-35	0,8	55	12-35	Bouchié et al, 2013; Cazian et Rollin, 2012; CNIDEP, 2007 ; Gallauziaux et Fedullo, 2011 ; Molle et Patry, 2011
<b>Plumes de canard</b>	0,035-0,042	30-40	/	50	10-30	Bouchié et al, 2013; Gallauziaux et Fedullo, 2011 ; Molle et Patry, 2011

### 2.5.1. Laine de mouton

La filière de valorisation de la laine de mouton comme isolant thermique (Figure 5-A) est encore peu développée en France malgré un fort potentiel (Cazian et Rollin, 2012). Une filière organisée permettrait de valoriser les laines de basse ou de moyenne qualités qui sont brûlées dans les industries textiles et de la literie.

Après la tonte, la laine de mouton nécessite un lavage complet en plusieurs étapes : trempage, dégraissage, lavage, rinçage, traitements et séchage. Ensuite elle est triée, cardée pour retirer les impuretés, puis nappée pour former un matelas (Gallauziaux et Fedullo, 2011).

La laine de mouton présente plusieurs avantages : sa conductivité thermique est faible (entre 0,035 à 0,044 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>), elle est légère (masse volumique entre 12 et 35 kg.m<sup>-3</sup>), elle est biodégradable et réutilisable ou incinérable. Il y a très peu d'énergie grise consommée (55 kWh.m<sup>-3</sup>) lors de la récolte de la matière première et de la fabrication du produit fini (Gallauziaux et Fedullo, 2011 ; Molle et Patry, 2011). La laine de mouton présente aussi de bonnes propriétés d'isolation acoustique ( $\alpha = 0,8$  à 2000 Hz) (CNIDEP, 2007).

Cependant, son coût est élevé (25 à 35 € le m<sup>2</sup>), elle présente une forte perméabilité à la vapeur d'eau (elle peut absorber jusqu'à 33 % de sa masse en eau) et ne présente pas de tenue mécanique (Bouchié et al, 2013 ; Cazian et Rollin, 2012; Gallauziaux et Fedullo, 2011 ; Molle et Patry 2011).



*Figure 5 : Isolants d'origine animale. A : matelas de laine de mouton (<http://www.habitat-ecologique.be>) et B : isolant à base de plumes de canard*

### **2.5.2. Plumes de canard**

La plume de canard est reconnue depuis longtemps pour ses performances thermiques notamment dans le domaine de la literie. Sa capacité d'isolation thermique est incontestable et son utilisation en tant qu'isolant dans le bâtiment est un moyen de valoriser les sous-produits d'abattoir non utilisables pour la literie (les plumes les plus longues) (Gallauziaux et Fedullo, 2011). Ce type d'isolant est fabriqué à partir de plumes de canard (70 %), de laine de mouton (10 %) et de fibres de polyester (20 %). La fabrication doit intervenir 24 h après l'abattage afin de conserver la qualité des plumes. Les plumes sont lavées, traitées (traitement antifongique et antimite), séchées puis mélangées aux fibres de polyester et à la laine de mouton, nappées puis thermoliées dans un four (Figure 5-B).

Les isolants à base de plumes de canard sont biodégradables à 96 %. Ce produit est doté d'une conductivité thermique faible (0,035 à 0,042 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>), d'une faible masse volumique (10 à 30 kg.m<sup>-3</sup>) et d'une faible énergie grise (50 kWh.m<sup>-3</sup>). Cependant, son coût est dans la fourchette haute des isolants biosourcés (entre 30 à 40 € le m<sup>2</sup>) et ce produit n'a pas de tenue mécanique.

Il a par ailleurs une forte perméabilité à la vapeur d'eau (puisse qu'il peut absorber jusqu'à 70 % de sa masse sèche en eau) et est sensible au feu (Bouchié et al, 2013 ; Gallauziaux et Fedullo, 2011 ; Molle et Patry, 2011).

## **2.6. Isolants d'origine minérale**

Les isolants minéraux sont les plus couramment employés dans le bâtiment. Ils comprennent entre autres les laines de verre ou de roche, l'argile expansée, la perlite et la vermiculite. Ils sont fabriqués industriellement à partir de matières premières abondantes (sable, verre de récupération, silice, basalte) et sont commercialisés sous de nombreuses formes (panneaux, flocons, rouleaux, vrac...). Le Tableau 6 synthétise les principales caractéristiques techniques de ces matériaux.

### **2.6.1. Laines minérales**

Les laines minérales comprennent les laines de verre (Figure 6-A) et de roche (Figure 6-B). Ces matériaux sont élaborés à partir de matières minérales (silice, verre, basalte) portées à fusion puis refroidies en passant à travers une filière rotative. Les fibres obtenues sont ensuite comprimées avec un " ensimage " pour les compacter et sont conditionnées en rouleaux pour leur commercialisation.

Les laines de verre et de roche ont plusieurs avantages. Leur conductivité thermique est faible ( $0,030$  à  $0,040 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ), leur performance acoustique est élevée ( $\alpha = 0,9$  à  $2000 \text{ Hz}$ ), ce sont des matériaux légers (masse volumique entre  $10$  et  $45 \text{ kg.m}^{-3}$ ), incombustibles et très peu onéreux (entre  $7,5$  et  $15 \text{ € HT le m}^2$ ). Néanmoins, ces laines présentent un risque de désagrément dû aux poussières lors de leur pose. Elles n'ont pas de tenue mécanique et leur énergie grise est plus élevée ( $100\text{-}300 \text{ kWh.m}^{-3}$ ) que celles de la plupart des isolants biosourcés (Bouchié et al, 2013 ; Cazian et Rollin, 2012 ; CNIDEP, 2007 ; Gallauziaux et Fedullo, 2011 ; Molle et Patry, 2011).

### **2.6.2. Argile expansée, perlite et vermiculite**

La perlite (Figure 6-C), l'argile expansée (Figure 6-D), ou la vermiculite (Figure 6-E) sont utilisées sous formes de granulés ou de panneaux.

L'argile expansée est fabriquée à partir d'argile naturelle brute, qui est séchée réduite en poudre puis mélangée à de l'eau. Le mélange est chauffé à  $1200 \text{ °C}$  dans un four cylindrique tournant. L'extraction du gaz des billes de  $1$  à  $10 \text{ mm}$  de diamètre produit leur expansion.

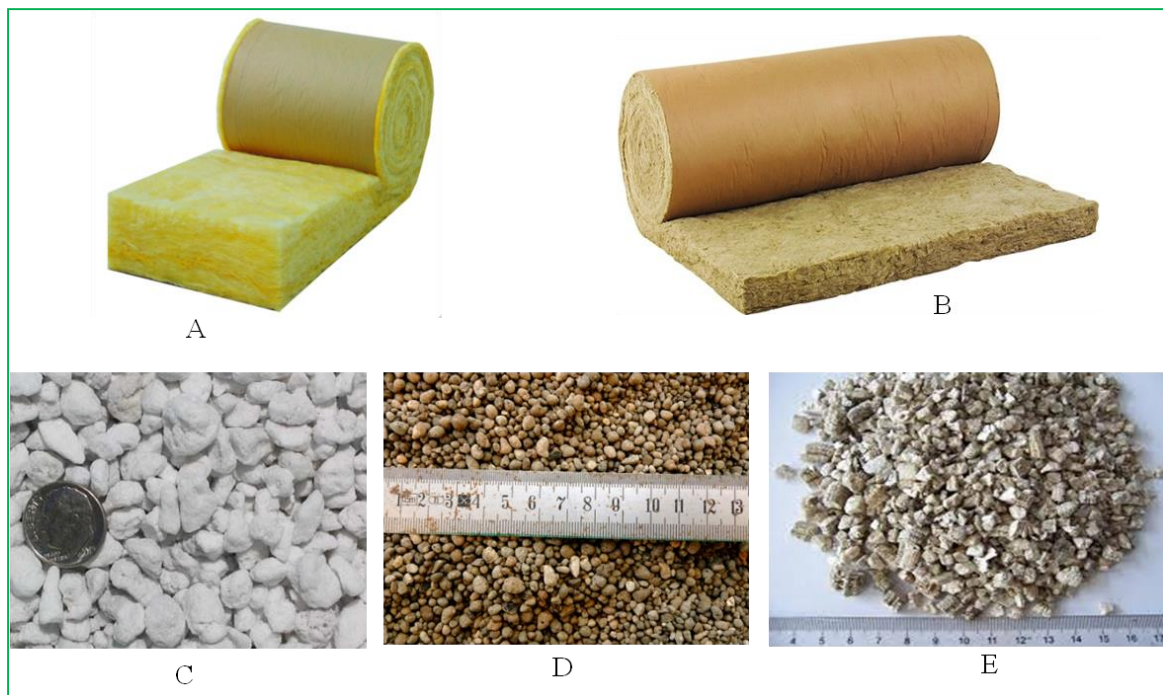
**Tableau 6 : Caractéristiques des principaux isolants d'origine minérale**

<b>Isolants d'origine minérale</b>	<b><math>\lambda</math> (W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>)</b>	<b>Coût en €/m<sup>2</sup> (HT)</b>	<b><math>\alpha</math> pour 50 mm d'épaisseur à 2000 Hz</b>	<b>Energie grise (kWh.m<sup>-3</sup>)</b>	<b>Masse volumique (kg.m<sup>-3</sup>)</b>	<b>Références bibliographiques</b>
<b>Laine de verre</b>	0,032-0,055	8-15	0,9	250	10-30	Bouchié et al, 2013; Cazian et Rollin, 2012 ; CNIDEP, 2007 ; Gallauziaux et Fedullo, 2011 ; Molle et Patry 2011
<b>Laine de roche</b>	0,042-0,048	7,5-15	0,9	150	35-45	Bouchié et al, 2013 ; CNIDEP, 2007 ; Gallauziaux et Fedullo, 2011 ; Molle et Patry 2011
<b>Argile expansée (vrac)</b>	0,10-0,16	25-35	/	300	350-700	Bouchié et al, 2013; Gallauziaux et Fedullo, 2011 ; Molle et Patry 2011,
<b>Perlite (panneaux, vrac)</b>	0,05- 0,06	25-35	/	230	90-165	Bouchié et al, 2013; Gallauziaux et Fedullo, 2011 ; Molle et Patry, 2011
<b>Vermiculite (panneaux, vrac)</b>	0,06-0,08	25-35	/	230	65-160	Bouchié et al, 2013 ; Gallauziaux et Fedullo, 2011 ; Molle et Patry, 2011

La perlite est fabriquée à partir d'une roche volcanique siliceuse concassée puis chauffée à 1200 °C, opération au cours de laquelle l'eau liée chimiquement au minéral est libérée ce qui provoque une expansion de la matière jusqu'à 15 fois son volume initial.

Quant à la vermiculite, elle est issue d'une roche de la famille des micas (silicate de magnésie) qui a la propriété de s'expanser sous l'effet de la chaleur et de la vapeur d'eau (900 à 1000 °C) qui augmentent considérablement son volume (vermiculite exfoliée).

Ces matériaux présentent une bonne propriété d'isolation thermique et ont l'avantage d'être insensibles aux microorganismes et rongeurs. Ils sont dotés d'une grande résistance au feu (incombustible) et à la compression. Cependant, ils ont une masse volumique élevée (entre 165 et 700 kg.m<sup>-3</sup>), une forte énergie grise (230-300 kWh.m<sup>-3</sup>) et un coût relativement élevé (entre 20 à 50 € le m<sup>2</sup> HT) (Bouchié et al, 2013 ; Gallauziaux et Fedullo, 2011 ; Molle et Patry, 2011).



*Figure 6 : Exemples d'isolants d'origine minérale. A : laine de verre ; B : laine de roche ; C : perlite en granulés ; D : argile expansée et E : vermiculite*

## 2.7. Isolants de synthèse

Les matières plastiques forment un groupe important de matériaux qui se distinguent les uns des autres en fonction de la matière première employée et du mode de fabrication.



On distingue trois isolants thermiques de synthèse couramment utilisés en France : le polystyrène expansé, le polystyrène extrudé et les polyuréthanes. Le Tableau 7 résume les principales caractéristiques techniques de ces matériaux.

**Tableau 7 : Caractéristiques des principaux isolants synthétiques**

Isolants synthétiques	$\lambda$ (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Coût en €/m <sup>2</sup> (HT)	$\alpha$ pour 50 mm d'épaisseur à 2000 Hz	Energie grise (kWh.m <sup>-3</sup> )	Masse volumique (kg.m <sup>-3</sup> )	Références bibliographiques
<b>Polystyrène expansé (PSE)</b>	0,030-0,037	12-20	/	450	10-30	Bouchié et al, 2013; Gallauziaux et Fedullo, 2011 ; Molle et Patry, 2011
<b>Polystyrène extrudé (XPS)</b>	0,029-0,035	20-30	/	850	10-30	Bouchié et al, 2013; Gallauziaux et Fedullo, 2011 ; Molle et Patry, 2011
<b>Polyuréthane (PUR)</b>	0,022-0,03	25-40	/	1100	20-40	Bouchié et al, 2013; Gallauziaux et Fedullo, 2011 ; Molle et Patry, 2011

### 2.7.1. Polystyrènes expansé et extrudé

Le polystyrène expansé (PSE) est issu du naphta qui est un sous-produit du raffinage du pétrole. Ce dérivé permet d'obtenir des monomères de styrène qui, après polymérisation, aboutissent au polystyrène expansible sous forme de billes (de 0,2 à 3 mm). Le polystyrène est expansé grâce à de la vapeur d'eau qui a la propriété de dilater les billes jusqu'à 50 fois leur volume initial. Le PSE est donc principalement constitué d'air (à 98 %). Le produit commercialisé se présente sous forme vrac, d'éléments découpés ou moulés ou encore de plaques (Figure 7-A).

Le polystyrène extrudé (XPS) est également issu du naphta. Après polymérisation du styrène, une extrusion sous pression est effectuée en présence d'additifs et d'un agent d'expansion.

Elle génère une mousse étanche à l'air, plus homogène et plus dense que celle obtenue avec le procédé d'expansion. Les cellules sont très fines et fermées, ce qui donne un produit très résistant à l'eau et à la compression.

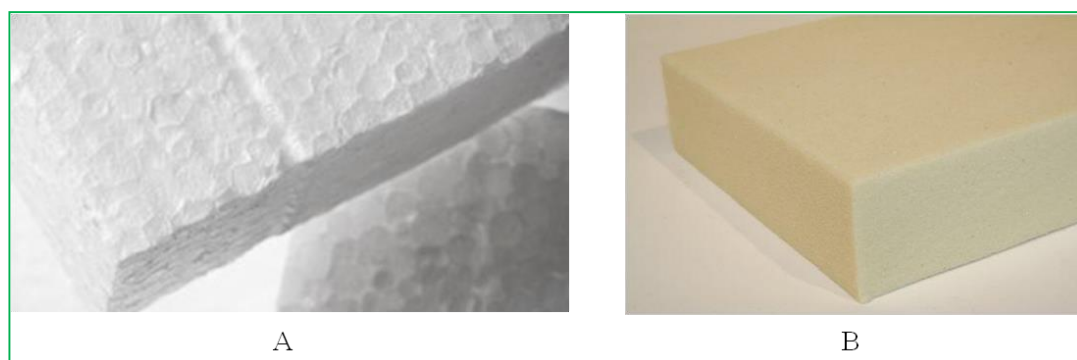
Le PSE et le XPS présentent plusieurs avantages, leur conductivité thermique est faible (entre 0,022 et 0,035  $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ), ils sont très légers (masse volumique entre 10 et 30  $\text{kg.m}^{-3}$ ) et leur prix est compétitif (entre 12 et 30 € HT le  $\text{m}^2$ ). Par contre, ils consomment beaucoup d'énergie grise (450 à 850  $\text{kWh.m}^{-3}$ ), ils sont sensibles aux rongeurs et en cas d'incendie, ils libèrent du monoxyde de carbone et des suies (Bouchié et al, 2013 ; Gallauziaux et Fedullo, 2011 ; Molle et Patry, 2011).

### 2.7.2. Polyuréthanes

Les polyuréthanes (PUR) sont obtenus par le mélange de trois composants : un polyol, un isocyanate et un agent d'expansion ( $\text{CO}_2$ ) en présence de catalyseur.

Les isolants en polyuréthane se présentent sous forme de panneaux moussés (Figure 7-B) entre deux feuilles de divers matériaux (Kraft, aluminium, voile de verre...) qui assurent l'étanchéité à l'air.

Les PUR ont une conductivité thermique assez faible (entre 0,022 et 0,030  $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) ; ils sont légers (masse volumique de 40  $\text{kg.m}^{-3}$ ) et sont dotés d'une bonne résistance à la compression.



*Figure 7 : Exemples de matériaux isolants d'origine synthétique. A : plaques de polystyrène expansé et B : panneau moussé en polyuréthane*

Cependant, ces produits sont consommateurs d'énergie grise (1100  $\text{kWh.m}^{-3}$ ) et ils deviennent très dangereux en cas d'incendie (dégagement d'isocyanates, monoxyde de carbone...).

L'utilisation d'un pare-feu est donc indispensable à leur mise en œuvre (Bouchié et al, 2013 ; Gallauziaux et Fedullo, 2011 ; Molle et Patry, 2011).

## **2.8. Isolants " nouvelle génération "**

Pour obtenir des solutions nettement plus efficaces par rapports aux isolants thermiques existants, la recherche se tourne vers des technologies et des matériaux n'utilisant pas l'air ou un autre gaz comme barrière thermique.

Parmi elles, l'utilisation du vide est actuellement en plein essor. Le principe consiste à créer une enveloppe parfaitement étanche et résistante à la pression atmosphérique à l'intérieur de laquelle l'air est éliminé. Les flux thermiques sont bloqués par cette zone à faible masse volumique de particules élémentaires. Le principal frein au développement de cette technologie est la difficulté à trouver des matériaux étanches aptes à résister au conditionnement sous vide, et surtout durables, pour une utilisation adaptée au bâtiment. Cette méthode nécessite des procédés de fabrication spécifiques encore coûteux et complexes à industrialiser. De ce fait, l'offre commerciale est encore limitée à des panneaux isolants sous vide (PIV) (Gallauziaux et Fedullo, 2011).

D'autres voies que le vide sont également explorées pour améliorer les performances des isolants. Parmi elles, la limitation de la mobilité du gaz dans le matériau isolant constitue une approche de choix car elle permet de diminuer fortement la conductivité thermique. Le principe de cette technique est d'isoler l'air ou tout autre gaz dans des cellules suffisamment petites (de l'ordre du nanomètre). Ces matériaux sont qualifiés de nanostructurés (Rigacci, 2008). Le Tableau 8 résume les principales caractéristiques techniques des PIV et des aérogels.

### **2.8.1. Panneaux isolants sous vides**

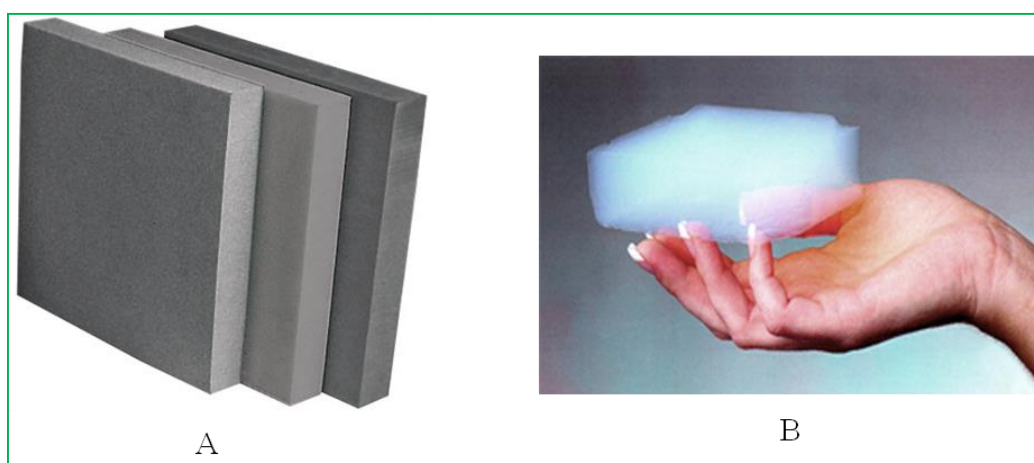
Les panneaux isolants sous vides (PIV) (Figure 8-A) font peu à peu leur entrée dans le bâtiment. Ils constituent une amélioration de la technique des aérogels, puisque leur cœur se compose d'un matériau à cellules nanométriques. Une enveloppe protectrice étanche à l'air et à l'eau entoure ce cœur, ce qui permet de faire le vide (à une pression d'environ 10 millibars). Les matériaux nanoporeux utilisés ont une porosité élevée de l'ordre de 90 % (Gallauziaux et Fedullo, 2011). L'avantage des PIV est leur très faible conductivité thermique comprise entre 0,0042 et 0,0050 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> ce qui représente une performance 10 fois supérieure à celle d'un isolant classique (laine minérale par exemple). On peut les caractériser de super isolants (1 cm de PIV est équivalent à 6 cm de polystyrène expansé ou à 9 cm de laine minérale).

Cependant, les PIV ne peuvent être percés ou découpés. Ils doivent donc être manipulés avec beaucoup de précautions et être placés entre deux plaques de polystyrène expansé. Lors de la pose des PIV, il y a un risque important de création de ponts thermiques (fuites de chaleur) car il n'y a pas de continuité assurée d'un élément à l'autre.

De plus, ces matériaux sont très onéreux (leur prix est supérieur à 100 € le m<sup>2</sup>) et encore peu disponibles sur le marché. A noter également que la fabrication des PIV est consommatrice d'énergie grise (Gallauziaux et Fedullo, 2011).

**Tableau 8 : Caractéristiques des isolants "nouvelles génération"**

Isolants nouvelle génération	$\lambda$ (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	Coût en €/m <sup>2</sup> (HT)	$\alpha$ pour 50 mm d'épaisseur à 2000 Hz	Energie grise (kWh.m <sup>-3</sup> )	Masse volumique (kg.m <sup>-3</sup> )	Références bibliographiques
Panneaux isolants sous vide (PIV)	0,0042-0,0050	< 100	0,9	< 1000	150-190	CNIDEP, 2007 ; Gallauziaux et Fedullo, 2011
Aérogels	0,011-0,013	< 100	1	/	200	CNIDEP, 2007 ; Gallauziaux et Fedullo, 2011 ; Rigacci, 2008



**Figure 8 : Isolants " nouvelle génération ". A : panneaux isolants sous vide (<http://tradinov-sas.fr>) et B aérogel**

### 2.8.2. Aérogels

Les aérogels sont des matériaux nanoporeux aux caractéristiques futuristes qui ne sont pourtant pas nouveaux. En effet, c'est à la suite d'un pari entre chercheurs qu'ils ont été découverts par Steven Kistler, en 1931. Le challenge consistait à remplacer le liquide d'un gel à l'intérieur d'un bocal par un gaz, sans que la structure ne s'effondre, c'est-à-dire sans que le gel ne se rétracte.

Le résultat fut un solide de faible masse volumique. Il contient 99,8 % d'air et est presque transparent (Figure 8-B). Les cavités qui le composent ont un diamètre de l'ordre de 2 à 5 nanomètres (Galluzieux et Fedullo, 2011).

Pour les fabriquer, on utilise un hydrogel qui peut être de nature minérale (silice) ou polysaccharidique (amidon, pectine) dans lequel on remplace l'eau par un catalyseur comme l'éthanol (Alnaief, 2011). On élimine ensuite le liquide par un séchage supercritique qui permet son élimination sans détruire la structure en réseau qui reste à l'état solide (Alnaief, 2011 ; Mehling et al, 2009 ; Rigacci, 2008 ; White et al, 2010).

La conductivité thermique des aérogels est très faible. Elle est comprise entre 0,011 et 0,013 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> soit une valeur 4 fois inférieure à celle d'un isolant classique (laine minérale par exemple). L'aérogel peut supporter jusqu'à 2000 fois sa masse et est donc doté d'une très bonne résistance à la compression. De plus les performances en termes d'isolation acoustique sont de qualité supérieure ( $\alpha = 1$  à 2000 Hz). Néanmoins, la fixation des aérogels ne peut se faire par collage et doit être effectuée mécaniquement. Ce produit est très onéreux et peu disponible (Galluzieux et Fedullo, 2011 ; Rigacci, 2008).

## 3. Potentialités du tournesol comme renfort de matériaux composites isolants

### 3.1. Quelques généralités sur le tournesol

Le tournesol cultivé (*Helianthus annuus* L.) est une espèce diploïde (2n = 34 chromosomes) appartenant à l'embranchement des Spermaphytes, au sous-embranchement des Angiospermes, à la classe des Dicotylédones, au phylum des Pariétales-Rhoeadales-Synanthérales, à la famille des Astéracées ou Composées, à la sous-famille des Tubuliflores, au genre *Helianthus* L., et à l'espèce *annuus*.

Le genre *Helianthus* L. regroupe plus de 60 espèces végétales parmi lesquelles de nombreuses plantes herbacées, annuelles ou pérennes et comporte deux espèces cultivées majeures :

le tournesol (*Helianthus annuus L.*), cultivé pour ses graines riches en huile et le topinambour (*Helianthus tuberosus L.*), produit pour la valeur alimentaire de ses tubercules (Ben, 2005).

Le nom scientifique du tournesol, *Helianthus annuus Linnaeus*, fait référence à la forme caractéristique de son inflorescence composée : le capitule. Il provient des mots grecs *Helios* et *Anthos* qui signifient respectivement " soleil " et " fleur ". Le tournesol est donc qualifié de " fleur du soleil " (*sunflower* en langue anglaise) ce qui fait référence au mouvement héliotropique du capitule et *annuus* pour sa durée de vie annuelle. L'appellation française provient quant à elle de la tendance de la plante à se " tourner vers le soleil " pendant la journée (Tourte et al, 2005). Cette plante est considérée comme la deuxième plante annuelle oléagineuse cultivée en France après le colza (Proléa, 2013). Le tournesol se caractérise également par une teneur en protéines élevée qui le classe dans la catégorie des oléoprotéagineux.

Le tournesol fut d'abord cultivé jusqu'au XV<sup>ème</sup> siècle par les indiens d'Amérique à des fins alimentaires (consommation de ses graines crues ou sous forme de farine) mais également pour d'autres applications (médicinale, colorante...). En raison de sa forme de soleil, le tournesol avait aussi une fonction ornementale et symbolique. Ce n'est qu'au début du XVI<sup>ème</sup> siècle que les explorateurs espagnols le rapportèrent en Europe (Ben, 2005 ; Evon, 2008).

### **3.2. Biologie**

Semé en Avril - Mai, le tournesol commence à fleurir en Juin. Il a des besoins limités en engrais et en traitements phytosanitaires (Tourte et al, 2005). Un travail de sélection important a permis d'adapter la plante aux sols et aux différentes conditions climatiques rencontrées en France.

Le cycle végétatif du tournesol est la succession de cinq stades : la germination et la levée (émergence des cotylédons), la phase végétative (mise en place des feuilles), l'apparition et le développement du bouton floral, la floraison (épanouissement du capitule et formation des graines) et la maturation (remplissage des graines et séchage de la plante).

De la germination jusqu'à la maturité, le cycle de la plante s'étale entre 120 à 160 jours (3 à 4 mois) comme pour le chanvre (Gallauziaux et Fedullo, 2011). La plante qui peut atteindre jusqu'à deux mètres de haut se compose de trois parties, de haut en bas, le capitule, l'appareil végétatif aérien et le système racinaire (Figure 9). La racine principale, le pivot, peut s'enfoncer jusqu'à deux mètres de profondeur. Ainsi, la plante résiste mieux à la sécheresse, exploitant par la même occasion les éléments nutritifs situés en profondeur.

Quant au capitule, c'est le système reproducteur de la plante. Son diamètre peut varier de 15 à 30 cm en pleine floraison (Juillet et Août). Il réunit les fleurs du tournesol, ligulées ou tubulées qui peuvent être à la fois bisexuées et unisexuées (Tourte et al, 2005). Les fleurs constituent une corolle qui entoure le capitule. Au nombre de quelques dizaines par pied, elles sont stériles. En son centre, le capitule est constitué d'environ 2000 fleurs tubulées, les fleurons. Disposés selon des motifs géométriques bien particuliers, les fleurons comportent à la fois les éléments mâles et femelles. Le pollen qui féconde les fleurs vient en majorité d'autres plantes de tournesol après avoir été transporté par les abeilles et les bourdons en quête du nectar situé à la base des fleurons (Evon, 2008). La composition biochimique du capitule du tournesol est synthétisée dans les Tableaux 9 et 10.

L'appareil végétatif aérien comprend la tige (avec un diamètre qui varie de 2 à 7 cm), droite et rigide, ainsi que les feuilles qui s'y insèrent (entre 20 et 30 par tige). Celles-ci jouent un grand rôle dans la production des réserves lipidiques de la graine (Evon, 2008).

La tige est composée de deux parties. De l'extérieur vers l'intérieur, une partie lignocellulosique appelée écorce qui est de couleur marron lorsque la tige est sèche (Figure 9), et la moelle, qui représente le cœur de la tige, de couleur blanche et qui a une structure poreuse (Figure 9). Le bois qualifié de xylème secondaire est produit par le cambium, cylindre de cellules en division situé à l'intérieur de l'écorce. Le bois est un mélange complexe de cellules destinées au transport de l'eau (trachéides et/ou éléments de vaisseaux), de cellules de soutien (fibres) et de cellules vivantes qui vont de l'extérieur au centre de la tige (rayons) (Sun, 2014). Les fibres lignocellulosiques présentent dans les tiges de tournesol possèdent une structure et une architecture spécifiques qui leur confèrent une résistance indispensable au maintien de la plante (Figure 10). Les fibres lignocellulosiques sont composées majoritairement de trois types de polymères : la cellulose, les lignines et les hémicelluloses (Reguant et Rinaudo, 1999). Leurs proportions varient en fonction de leur localisation dans les fibres lignocellulosiques (Judd et al, 2002) (Figure 11).

La cellulose est le polysaccharide le plus abondant sur terre. Elle constitue le principal composant des parois cellulaires végétales. La cellulose appartient à la famille des  $\beta$ -D-glucanes (Reguant et Rinaudo, 1999). C'est un homopolymère linéaire constitué de l'enchaînement d'unités D-glucopyranoses liées entre-elles par les liaisons glycosidiques  $\beta$ -(1-4) (Figure 12) conduisant à une structure plane du polymère  $[-4)-\beta\text{-D-Glcp-(1-}]_n$ . Il existe de nombreuses liaisons hydrogènes intramoléculaires qui font de la cellulose une macromolécule fibrillaire.

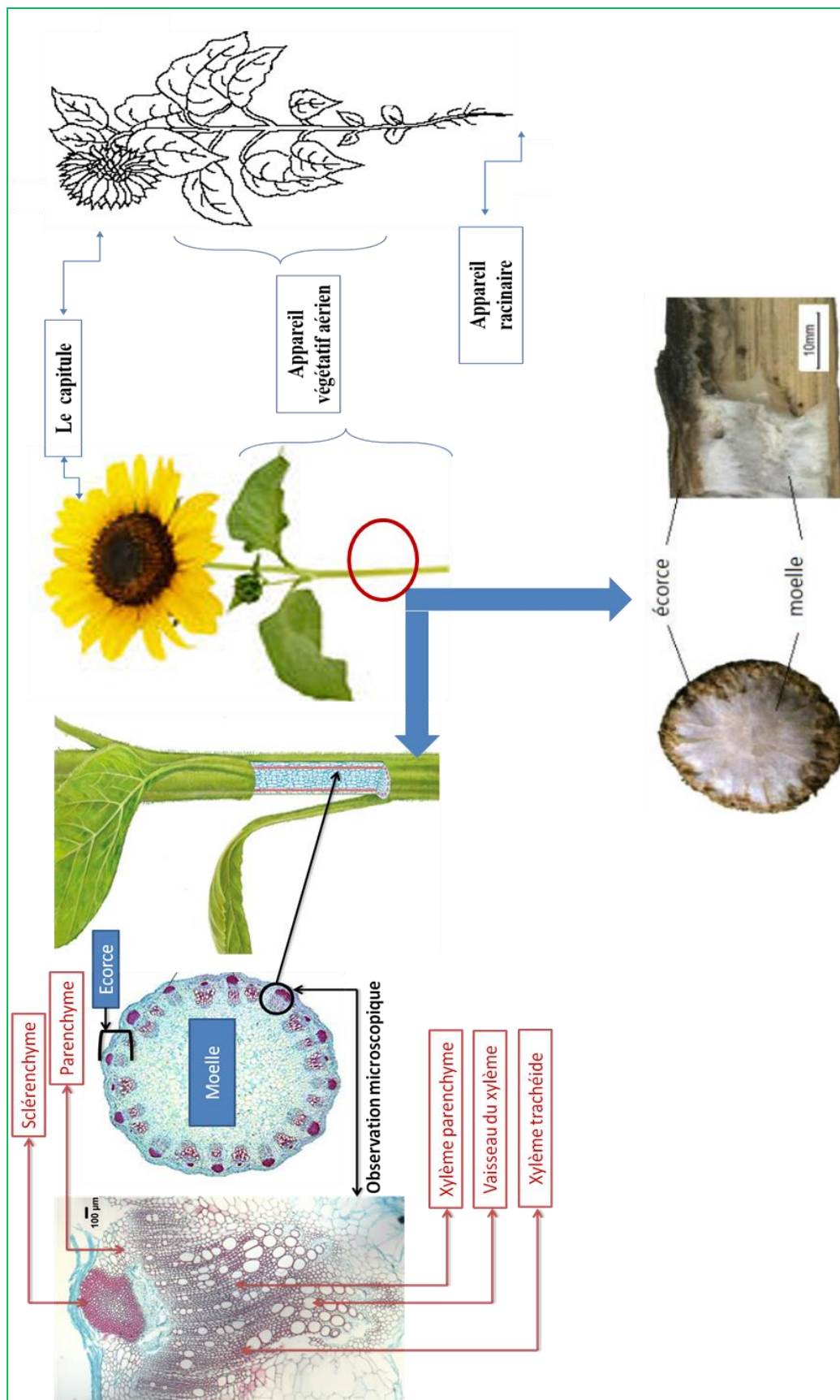


Figure 9 : Morphologie de la tige de tournesol (Sun, 2014)



**Tableau 9 : Composition du tournesol (partie 1)**

<b>Constituants</b>	<b>Localisation</b>	<b>Teneur (% matière sèche)</b>	<b>Références</b>
<b>Cellulose</b>	Plante entière	23,9-24,8	Evon et al, 2012 ; Evon et al, 2014
	Capitule	19,6	Marechal et Rigal, 1999
	Tige	32,5	Díaz et al, 2011
	Moelle	44-50	Evon, 2008
	Ecorce	40-46,3	Evon, 2008
<b>Hémicelluloses</b>	Plante entière	7,8-8,1	Evon et al, 2012 ; Evon et al, 2014
	Capitule	3,4-11-	Evon, 2008
	Tige	20,7	Díaz et al, 2011
	Moelle	0,9-7	Evon, 2008
	Ecorce	12,1-32,6	Evon, 2008
<b>Lignines</b>	Plante entière	9,1-10,2	Evon et al, 2012 ; Evon et al, 2014
	Capitule	6,3	Marechal et Rigal, 1999
	Tige	13	Díaz et al, 2011
	Moelle	3-7	Evon, 2008
	Ecorce	17-23,5	Evon, 2008
<b>Protéines</b>	Plante entière	10,6-11,4	Evon et al, 2012 ; Evon et al, 2014
	Capitule	5,3	Marechal et Rigal, 1999
	Tige	11,46	Díaz et al, 2011
	Moelle	0,9	Evon, 2008
	Ecorce	1,4	Evon, 2008

*Tableau 10 : Composition du tournesol (partie 2)*

<b>Constituants</b>	<b>Localisation</b>	<b>Teneur (% matière sèche)</b>	<b>Références</b>
<b>Lipides</b>	Plante entière	24,1-26,8	Evon et al, 2012 ; Evon et al, 2014
	Capitule	8	Marechal et Rigal, 1999
	Tige	-	-
	Moelle	4	Evon, 2008
	Ecorce	Non significatif	Evon, 2008
<b>Pectines</b>	Plante entière	-	Evon et al, 2012 ; Evon et al, 2014
	Capitule	21,7	Marechal et Rigal, 1999
	Tige	-	-
	Moelle	17-23,3	Evon, 2008
	Ecorce	10	Evon, 2008
<b>Cendres</b>	Plante entière	6,4-8	Evon et al, 2012 ; Evon et al, 2014
	Capitule	16,7	Marechal et Rigal, 1999
	Tige	6	Díaz et al, 2011
	Moelle	17	Evon, 2008
	Ecorce	3,8	Evon, 2008

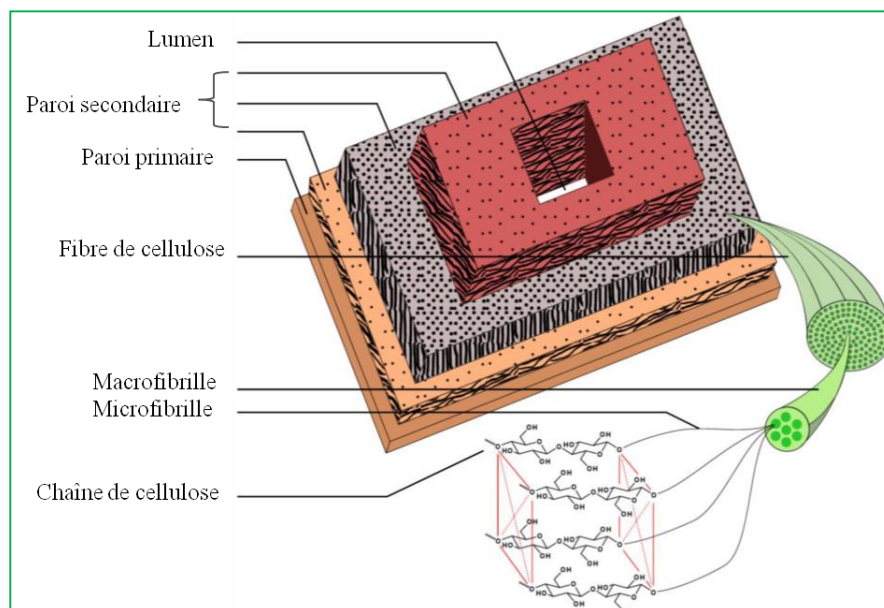
Les fibres de cellulose se regroupent en microfibrilles, qui s'associent elles-mêmes en macrofibrilles (Figure 10). L'agencement de ces dernières, forme une fibre de cellulose complète. Les microfibrilles de cellulose sont constituées de zones cristallines ordonnées et de zones amorphes désordonnées. Toutes ces caractéristiques font de la cellulose un polysaccharide insoluble dans l'eau.

Les hémicelluloses sont des polysaccharides de la paroi cellulaire des plantes étroitement associés à la cellulose (Figure 11). Les hémicelluloses, à la différence de la cellulose, sont composés de différents monosaccharides qui forment des chaînes ramifiées (degré de polymérisation  $DP = 150$  environ) (Reguant et Rinaudo, 1999). Ces polysaccharides sont constitués d'une chaîne principale de résidus pyranoses liés en  $\beta$ -(1,4). Les résidus pyranoses peuvent être constitués d'acides uroniques comme l'acide glucuronique et d'oses neutres tels que le xylose, le mannose, l'arabinose, le glucose et le galactose (Figure 13). Compte tenu des nombreuses espèces végétales, du tissu et du stade de croissance et de maturité les hémicelluloses présentent une grande variabilité structurale dans laquelle sont décrites des formes homopolymères (mannanes, glucanes, xylanes) et hétéropolymères (xyloglucanes, arabinoxyanes, glucuronoxyanes...) (Figure 13) solubles dans les solutions alcalines (Reguant et Rinaudo, 1999). Le xyloglucane est l'hémicellulose majoritaire de la paroi primaire des végétaux qui n'appartiennent pas à la famille des graminées. Les xylanes, composés d'une chaîne principale de D-xyloses liés en  $\beta$ -(1,4), sont les hémicelluloses majoritaires de la paroi secondaire (Obembe et al, 2006).

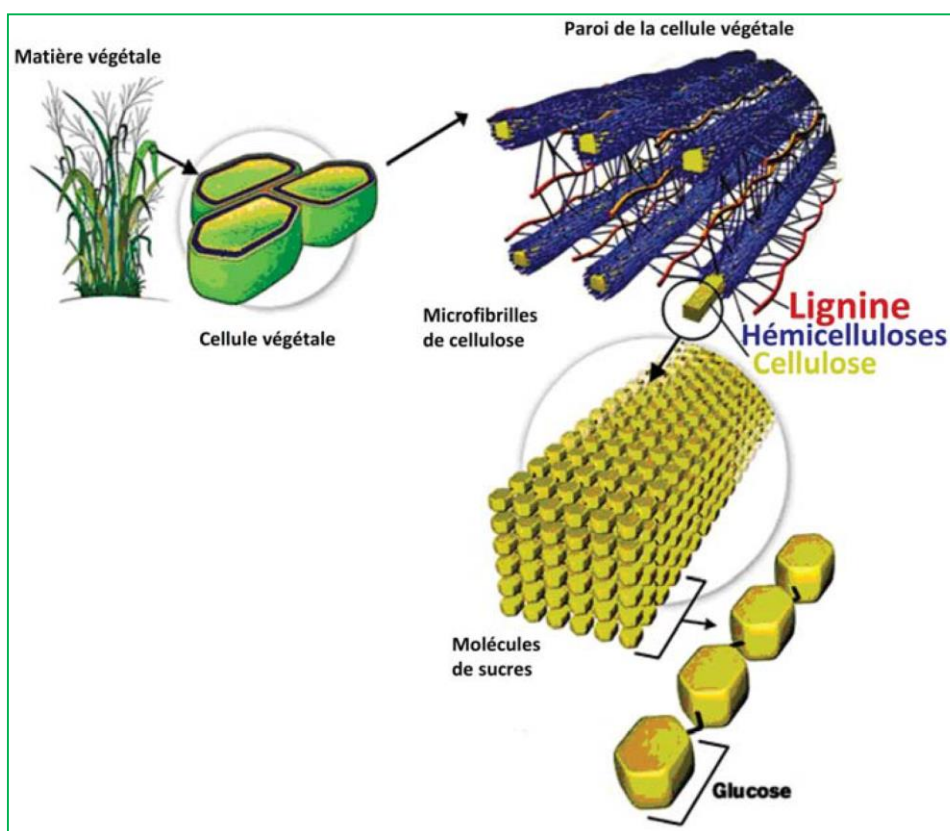
Les lignines ont des structures biochimiques très variables, elles peuvent être définies comme des polymères à caractère aromatiques et non polyosidiques (Ghaffar et Fan, 2014). Elles sont constituées d'unité phénylpropane, dont les monomères les plus caractéristiques sont représentés au niveau de la Figure 14.

La lignine est un polymère polyphénolique formé à partir d'unités phénylpropane (C9) avec comme " monomères " principaux les alcools coumarilique, synapilique et coniférylique. Ces unités sont unies par des liaisons aryl-alkyl-éther pour donner un réseau tridimensionnel dans le végétal. La lignine a une structure très hétérogène qui varie en fonction des différentes espèces végétales. C'est pour cette raison qu'il est extrêmement difficile de préciser totalement une structure donnée et qu'on propose donc plutôt des structures schématiques qui représentent une distribution moyenne des différentes unités C9 et montrent en plus la présence de fonctions minoritaires ( $C=C$ ,  $C=O$ , ...) (Reguant et Rinaudo, 1999).

Les Tableaux 9 et 10 synthétisent la teneur des principaux constituants biochimiques de la tige de tournesol en fonction de la localisation (moelle, écorce).



*Figure 10 : Représentation schématique de l'organisation structurale des cellules de plantes lignocellulosiques*



*Figure 11 : Représentation schématique des trois constituants principaux des plantes lignocellulosiques*

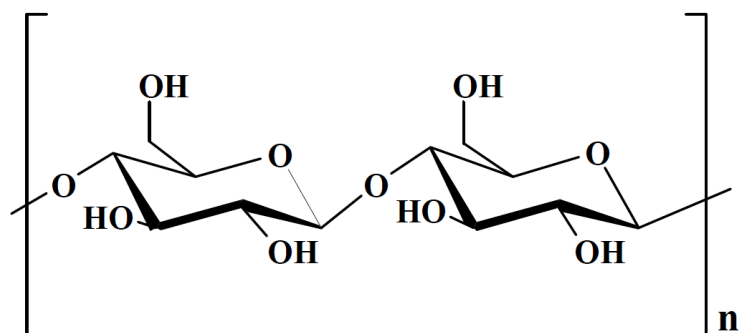


Figure 12 : Structure de l'unité de répétition de la cellulose (le cellobiose)

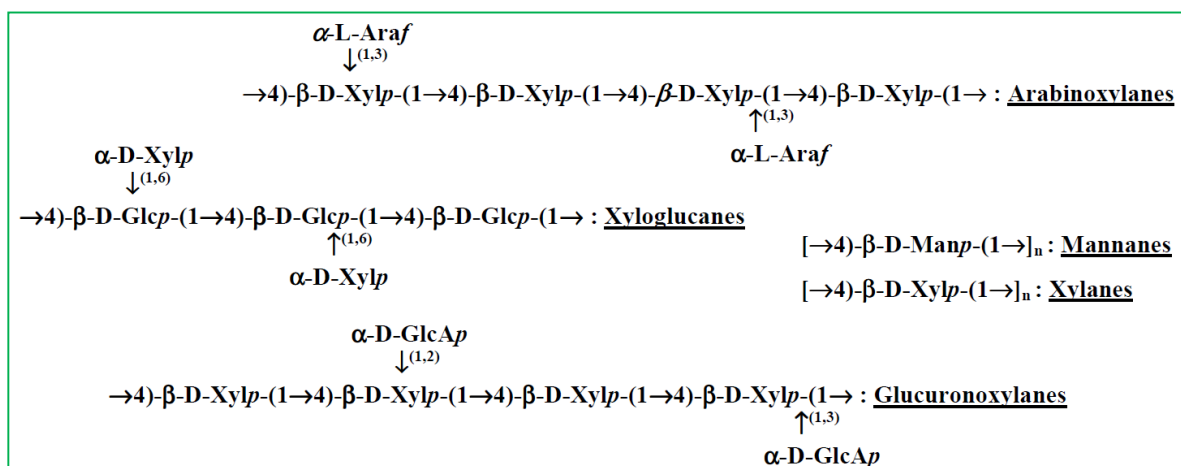


Figure 13 : Structures des principales unités de répétition des hémicelluloses

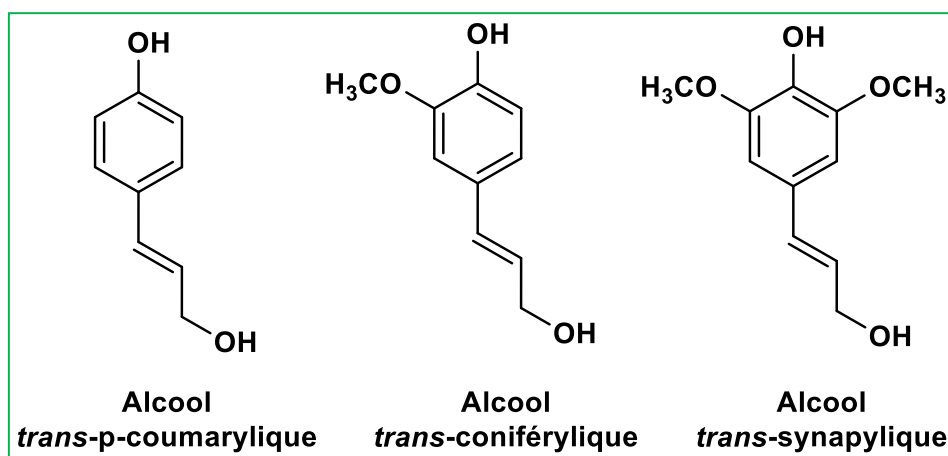


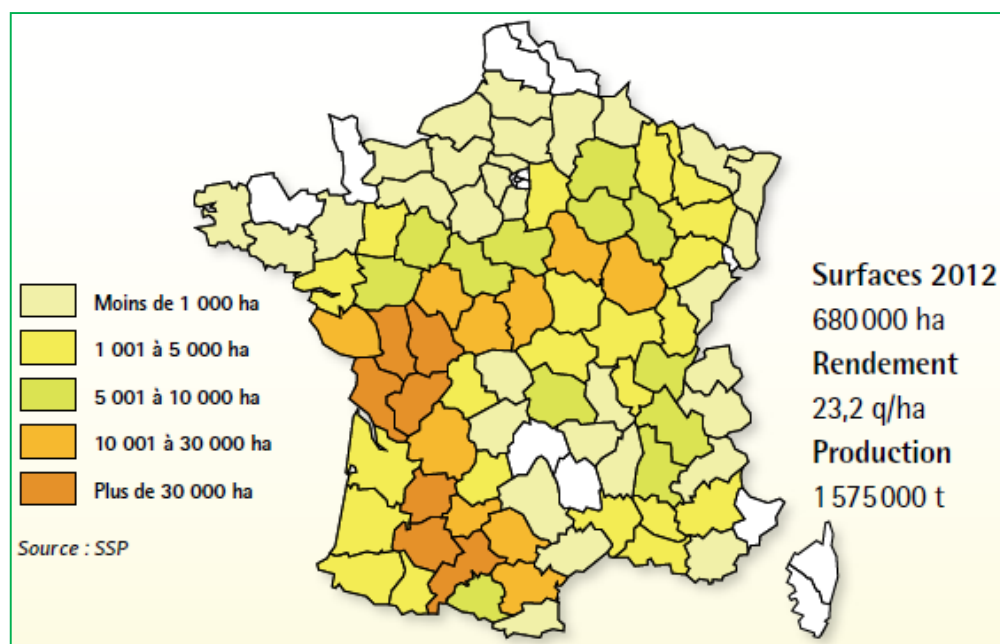
Figure 14 : Structures des monomères constitutifs de la lignine

### 3.3. Culture du tournesol en France et en Europe

Avec le soja, le colza, le palmier à huile et l'arachide, le tournesol est l'une des plantes oléagineuses les plus cultivées dans le monde. Sa culture représente de l'ordre de 20 millions d'hectares pour une production de 37,2 millions de tonnes de graines de tournesol en 2011 (FAO, 2011). Selon les dernières prévisions du ministère américain de l'agriculture, la production mondiale de tournesol est attendue en hausse pour 2014 avec une production mondiale de l'ordre de 40 millions de tonnes (FranceAgrimer, 2013).

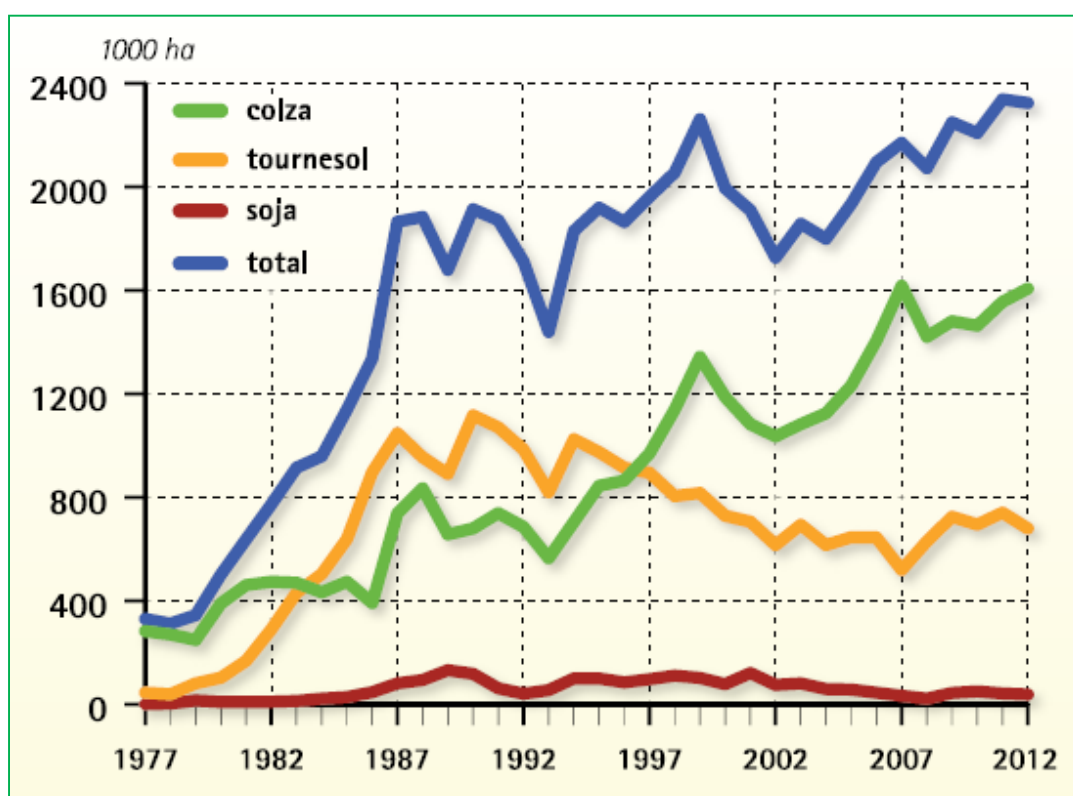
Les principaux pays producteurs de tournesol sont : l'Ukraine (premier exportateur d'huile de tournesol avec une production annuelle de l'ordre de 4 millions de tonnes) suivie de la Russie puis, l'Argentine et l'Union Européenne avec une production moyenne annuelle de l'ordre de 3 millions de tonnes (Proléa, 2013 ; FranceAgrimer, 2013).

Au sein de l'Union Européenne, la France, avec une surface cultivée de 700 000 ha (Figure 14) en 2012 (Proléa, 2013) et une production de 1,5 millions de tonnes est le premier pays producteur de tournesol, suivie de la Hongrie et de l'Espagne. En France, cette culture est présente dans le Sud-Ouest, le Centre et en Côte d'Or (Figure 15). En Auvergne la surface dédiée à cette culture est comprise entre 10 000 ha (Proléa, 2013) et 27500 ha (Jouffret et al, 2011).



*Figure 15 : Répartition géographique des surfaces françaises dédiées à la culture du tournesol en 2012 (Proléa, 2013)*

La Figure 16 représente l'évolution des surfaces agricoles dédiées à la culture du tournesol en France en comparaison avec celles dédiées à la culture du colza et du soja entre 1977 et 2012 (Proléa, 2013). Les surfaces dédiées au colza (1 600 000 ha) sont beaucoup plus importantes et en progression comparées à celles occupées par le tournesol (700 000 ha). Ce phénomène trouve son explication dans une réponse à une demande intérieure dynamisée par des usages destinés aux biocarburants (Desbois et Legris, 2007).



*Figure 16 : Evolution des surfaces agricoles dédiées à la culture du tournesol, du soja et du colza en France (Proléa, 2013)*

### 3.4. Utilisations alimentaire et non alimentaire du tournesol

La culture de tournesol présente de nombreux débouchés notamment au travers des utilisations alimentaires humaine et animale et non alimentaires des huiles ainsi que dans la valorisation des sous-produits des industries huilières.

D'autres utilisations plus anecdotiques sont également décrites parmi lesquelles on peut citer l'utilisation des feuilles pour l'alimentation du bétail, celle des pétales pour la teinture ou des tiges pour le papier (Ben, 2005).

D'abord utilisée pour le tissage, les peintures ou le vernis, l'huile de tournesol commença à être utilisée dans l'alimentation humaine à la fin du XVI<sup>ème</sup> siècle. Ce n'est qu'entre 1830 et 1840 que sa production industrielle démarra enfin en Russie pour y devenir une production agricole majeure à la fin du XIX<sup>ème</sup> siècle. La sélection variétale commença alors à être très active et a permis l'augmentation de la teneur en huile des graines qui est passée de 25 à 40 % en quelques décennies, améliorant par la même occasion la précocité de la plante ainsi que sa résistance aux maladies (Ben, 2005).

### **3.4.1. Alimentation humaine**

#### **3.4.1.1. Production d'huile alimentaire**

Le tournesol est principalement destiné à la production d'huile alimentaire, qu'elle soit d'assaisonnement, de cuisson ou utilisée pour la fabrication de margarine. Il constitue, avec le colza et l'olivier, l'une des trois sources principales d'huile alimentaire en Europe (Proléa, 2012).

L'huile de tournesol présente d'excellentes vertus pour la santé humaine du fait notamment de sa grande richesse en acides gras insaturés (de 85 à 91 %) tels que l'acide oléique (23 %) ou l'acide linoléique (65 %) (Proléa, 2009). L'huile de tournesol est également riche en divers produits insaponifiables tels que les stérols ou les tocophérols (vitamine E) qui possèdent une activité antioxydante. L'huile de tournesol est aujourd'hui consommée dans de nombreux pays tant pour ses propriétés culinaires que pour ses caractéristiques organoleptiques et diététiques (Ben, 2005 ; González-Pérez et Vereijken, 2007 ; Evon, 2008).

#### **3.4.1.2. Utilisation des protéines en alimentation humaine**

Les protéines de tournesol (albumines et globulines) possèdent de nombreuses applications en alimentation humaine du fait de leurs propriétés nutritionnelles et technologiques (solubilité dans l'eau, capacité d'absorption des matières grasses, aptitude au fouettage et à l'émulsification) (Ben, 2005 ; González-Pérez et Vereijken, 2007 ; Evon, 2008).



#### **3.4.1.3. Utilisation des pectines en alimentation humaine**

De par leurs propriétés technologiques (gélifiant, épaississant, stabilisant) les pectines sont très utilisées dans l'industrie agroalimentaire. Parmi les sources de pectine, se trouve les graines (23 %), le capitule (22 %) et la moelle (4 à 6 %) de tournesol (*Helianthus annuus L.*) (Iglesias et Lozano, 2004 ; Marechal et Rigal, 1999 ; Sariçoban et al, 2010). Le capitule de tournesol est une source importante de pectines faiblement méthylées (teneur en masse sèche de l'ordre de 22 %). Ces pectines sont employées dans la formulation d'aliments à faible teneur en calories, en particulier quand un goût neutre est recherché (Iglesias et Lozano, 2004 ; Marechal et Rigal, 1999 ; Evon, 2008 ; Sariçoban et al, 2010).

#### **3.4.2. Alimentation du bétail et agronomie**

Les tourteaux issus de l'extraction de l'huile contiennent jusqu'à 35 % de protéines riches en acides aminés soufrés (méthionine). Ces résidus peuvent être valorisés dans l'alimentation animale des polygastriques (Ben, 2005), mais uniquement en complément du fait d'un apport énergétique faible, d'un contenu en fibres trop élevé et d'une teneur faible en lysine.

Depuis 1986, la production de tourteaux en France est stable et de l'ordre de 800000 tonnes par an (Proléa, 2012). La valeur économique du tourteau, qui représente jusqu'à 55 % de la masse des graines triturées, est comprise entre 100 et 150 € la tonne (Proléa, 2012).

Il est à noter que les graines de tournesol sont aussi utilisées dans les oisellerie pour l'alimentation des oiseaux (Ben, 2005 ; Proléa, 2012).

#### **3.4.3. Utilisation non alimentaire des sous-produits issus du tournesol**

L'une des pistes actuellement exploitée pour la valorisation de biomasses végétales consiste à développer des applications non alimentaires telles que les matériaux biosourcés (plastiques biodégradables, matériaux...) ou les biocarburants de première génération. Un des inconvénients majeurs de ces nouvelles filières est qu'elles rentrent en compétition avec la production d'aliments pour l'utilisation des surfaces agricoles. Une alternative à cette problématique consiste à utiliser des sous-produits issus de l'agriculture (de type fibres broyées issues de céréales ou d'oléagineux) afin d'élaborer des biocarburants de seconde génération ou des matériaux biosourcés à forte valeur ajoutée.

Au cours du mois de Septembre, la maturité complète des graines de tournesol est atteinte. Leur humidité résiduelle est voisine de 10 %. Les capitules et les tiges de la plante sont quasiment secs. La récolte par battage peut alors avoir lieu. Au cours de celle-ci, les feuilles

s'effritent et tombent en poussière. Le battage consiste à couper les tiges de tournesol sous le capitule, à mi-hauteur environ. Les capitules ainsi dégagés sont battus afin de détacher et récupérer les graines qui sont ainsi récoltées. Elles doivent ensuite être nettoyées et séchées avant leur stockage en silo puis leur commercialisation (Evon, 2008).

Les fragments de tiges issus du battage sont généralement abandonnés en champ et enfouis ultérieurement. Le rendement des tiges est de 3 à 7 tonnes par ha (Díaz et al, 2011 ; Marechal et Rigal, 1999). Ainsi, entre 2 à 5 millions de tonnes de tiges sont produites chaque année sur le territoire français. Cette pratique de l'enfouissement des tiges permet de fertiliser le sol en éléments minéraux. Cependant, est peu satisfaisante vis-à-vis d'une politique de valorisation des sous-produits issus de la plante. En effet, les spécificités de la tige de tournesol permettent d'envisager d'autres voies de valorisation. Ainsi, du fait de sa faible masse volumique ( $35 \text{ kg.m}^{-3}$ ) et de sa grande porosité avec une structure assimilée au polystyrène, la moelle de tournesol a suscité l'intérêt pour son potentiel en isolation thermique (Marechal et Rigal, 1999 ; Magniont, 2010 ; Pennec et al, 2013). Les résultats ont montré que sur du vrac de broyats de moelle non compacté, la valeur de  $\lambda$  pouvait atteindre  $0,04 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  ce qui est de l'ordre des  $\lambda$  des isolants minéraux tels que la laine de roche ou le polystyrène expansé (Evon, 2008 ; Magniont, 2010 ; Pennec et al, 2013). Selon Evon (2008), un des domaines d'application potentiels pour la moelle de tournesol, est la fabrication par moulage d'agromatériaux biodégradables de faible masse volumique pour " le calage " en aéronautique.

Concernant l'écorce de tournesol, Marechal et Rigal (1999) ont rapporté des propriétés d'adsorption qui seraient utiles dans l'industrie du textile pour traiter des effluents riches en teinture. Evon (2008), souligne le potentiel d'utilisation de l'écorce de tournesol pour la fabrication de pâte à papier via sa transformation par traitement thermo-mécano-chimique en extrudeur bi-vis.

Récemment, Sun et al (2013) ont déterminés les propriétés mécaniques de l'écorce et de la moelle de tournesol en fonction du taux d'humidité avant leur utilisation dans la conception de matériaux agrosourcés. L'écorce et la moelle exposent différentes propriétés mécaniques et hygroscopiques. En effet, le module d'Young (ou module d'élasticité) de l'écorce à 33 % d'humidité relative est de l'ordre de  $5,5 \times 10^3 \text{ MPa}$  alors que celui de la moelle est 9000 fois inférieur ( $0,6 \text{ MPa}$ ). De même la contrainte maximale de la moelle (en compression) est de l'ordre de  $1,27 \cdot 10^{-2} \text{ MPa}$  alors que celle de l'écorce (en traction) est estimée à  $28,7 \text{ MPa}$ . Les performances mécaniques au sein de la tige de tournesol sont donc apportées par l'écorce (Sun et al, 2014). Ces différences en performances mécaniques sont expliquées par des différences au niveau de la composition biochimique et de la morphologie cellulaire.

En effet, l'écorce est composée de différents tissus : le sclérenchyme, le parenchyme et le xylème alors que la moelle est composée uniquement de parenchyme (Sun et al, 2013).

Des panneaux isolants à base de broyats de tiges de tournesol et de coton thermoliés avec une résine époxy ont été mis au point récemment par Binici et al (2014). Les conductivités thermiques de ces panneaux se situaient entre 0,072 et 0,2  $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  en fonction des ratios de chaque constituant et de la pression de compactage appliquée lors de leur mise en œuvre.

De plus, Evon et al (2014) ont développé un panneau isolant par thermo-pressage à partir des tourteaux de tournesol obtenus après bioraffinerie (extraction d'huile) de la plante entière (contenant les tiges). Les protéines et les fibres lignocellulosiques de la plante ont servi de liants dans la conception de ces panneaux. Les auteurs ont mis en évidence l'influence des méthodes de thermo-pressage sur les propriétés mécaniques et thermiques du panneau isolant. En effet, dans les conditions extrêmes de thermo-pressage (200 °C, 25 MPa, 76 s) la masse volumique des panneaux était élevée (858  $\text{kg.m}^{-3}$ ) et les propriétés mécaniques étaient optimales avec un module d'Young de 49,4 MPa. Cependant, les propriétés d'isolation thermiques étaient meilleures lorsque la masse volumique des panneaux était faible (500  $\text{kg.m}^{-3}$ ) avec une conductivité thermique optimale de 0,088  $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

D'autres études ont porté sur la faisabilité d'incorporation de broyats de tiges de tournesol dans une matrice minérale pouzzolanique pour la conception de bétons isolants (Magniont, 2010 ; Nozahic et Amziane, 2012 ; Nohazic et al, 2012). Les conductivités thermiques ( $\lambda$ ) des bétons obtenus se situaient entre 0,08 et 0,015  $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

Il est à noter que plusieurs études ont porté sur la valorisation des sous-produits de tournesol pour d'autres applications telles que la production d'emballages, la production de biocarburants de seconde génération ou le développement de composites thermoplastiques.

En effet, Ayhllon-Meixueiro et al (2000) ont étudié la potentialité d'utilisation des protéines de tournesol extraites des tourteaux pour la formation de films biodégradables utilisables pour l'emballage. Des films homogènes ont été obtenus par dissolution de ces protéines dans une solution alcaline (pH 12) avec addition d'agents plastifiants. La contrainte maximale en traction la plus élevée mesurée sur ces films était de l'ordre de 27 MPa et l'allongement à la rupture le plus élevé était de l'ordre de 250 % (Ayhllon-Meixueiro et al, 2000). Díaz et al (2011) ont étudié la potentialité d'utilisation des tiges de tournesol comme matière première pour la production d'éthanol grâce à un processus en trois étapes : une étape de prétraitement à l'eau chaude (190-200 °C) pour extraire les hémicelluloses solubles, une étape d'hydrolyse enzymatique pour convertir la matière solide insoluble dans l'eau chaude (majoritairement

constituée de cellulose) en glucose et une étape de fermentation du glucose en éthanol. Avec ce procédé, le rendement en éthanol obtenu était de 18 %.

Dans les travaux de Kaymakci et al (2013a, b), la poudre (farine) de tige de tournesol a été utilisée en tant que charge (renfort) de composites thermoplastiques à base de polypropylène. Les auteurs ont montré que la résistance maximale à la traction de ces composites thermoplastiques augmentait de 19,7 à 23,4 MPa avec l'incorporation, respectivement, de 30 et 40 % (en poids sec) de poudre de tournesol.

On trouve dans la littérature différentes voies de valorisation potentielles des sous-produits du tournesol, et plus précisément des tiges de tournesol, qui à ce jour n'ont pas d'utilisation industrielle notable. Les tiges de tournesol qui restent éparses sous forme de broyats dans les champs constituent un matériau abondant et bon marché.

## **4. Les liants biosourcés**

### **4.1. Définitions d'un adhésif, d'un liant et d'une matrice**

Les termes liants, matrices, adhésifs, peuvent être considérés comme synonymes, mais doivent être nuancés du point de vue fonctionnalité. En effet, un adhésif appelé également " colle ", fait référence à un polymère synthétique ou naturel doté de la propriété de faire adhérer deux faces, qualifiées " d'adhérents ", qui peuvent être de même nature ou de nature différente. Le lieu de jonction s'appelle ou interface lorsque les deux faces sont distinguées ou interphase lorsque qu'il y a un mélange des deux faces collées. Le terme " Interface " désigne la zone qui sépare deux phases condensées (liquide-liquide, liquide-solide ou solide-solide). Il est à noter que la norme française " NF EN 923 " récapitule l'ensemble des termes et définitions relatifs aux adhésifs. L'adhésion est une liaison interfaciale dans laquelle agissent des forces physiques, et/ou chimiques et qui implique plusieurs phénomènes : le mouillage (la mouillabilité), la pénétration et les interactions chimiques (de faible ou de fortes énergies) (Cognard, 2001). Les termes " matrice " ou " liant " sont plus couramment employés au sein d'un matériau composite. Ces termes définissent le constituant qui assure la liaison des éléments de renfort.

D'un point de vue mécanique, on associe au liant des rôles de protection du matériau composite, de transmission des sollicitations et de limitation de la propagation des fissures. Le liant influence beaucoup les propriétés mécaniques des panneaux composites (rigidité,

résistance aux contraintes transversales, au comportement en fatigue et la résistance à la compression).

Le terme matrice est plus employée pour définir des polymères adhésifs thermodurcissables ou thermoplastiques de composition et de caractéristiques physiques variables (La Mantia et Morreale, 2011).

Le terme biomatrice est aussi employé pour désigner une matrice biosourcée issue de polymères naturels tels que les lipides, protéines et polysaccharides.

Pour la suite du document, nous emploierons le terme " liant " comme terme général, qui est le produit servant à agglomérer des particules végétales (comme renfort) et définit ainsi les polymères à propriétés liantes utilisés dans le développement de matériaux composites isolants.

Des polymères à propriétés liantes issus de ressources naturelles sont de plus en plus recherchés de nos jours. En effet, les liants traditionnellement employés dans l'industrie des composites et notamment des panneaux de particules sont l'urée formaldéhyde (UF), la mélamine urée formaldéhyde (MUF) et le phénol formaldéhyde (PF). Ils sont toxiques du fait de leur teneur en formaldéhyde, un "composé organique volatil" (COV) (La Mantia et Morreale, 2011 ; Patel et al, 2013a). Cette toxicité s'observe au moment de la fabrication du composite mais également tout au long de sa vie du fait d'émissions résiduelles (Patel et al, 2013a). En juin 2004, le formaldéhyde a été classé par l'Agence Internationale pour la Recherche sur le Cancer (IARC) comme substance carcinogène (IARC, 2004). La recherche d'alternatives à ces liants a donc connue un essor important à partir de cette date.

#### **4.2. Critères pour le choix de liants biosourcés**

Dans l'optique du développement de matériaux composites isolants agrosourcés, une des principales difficultés est de formuler un liant qui soit compatible avec les sous-produits végétaux au niveau de l'interface. Par ailleurs, ce liant ne doit pas altérer les propriétés chimiques et physiques des sous-produits. Enfin, la durée de vie du liant doit être au minimum identique à celle des sous-produits et compatible avec les réglementations du bâtiment en termes de garantie des ouvrages.

Les principaux critères affectant le choix et la sélection des liants sont selon Cognard (2001) :

- **la compatibilité du liant avec les sous-produits** : le mouillage des sous-produits par le liant est essentiel. Il peut être amélioré par le traitement des surfaces des sous-produits ou par addition d'un agent mouillant.

**- la résistance recherchée :**

- inutile de lier plus solidement que le sous-produit à agglomérer
- inutile de lier durablement un sous-produit à faible durée de vie.

**- spécification hygrométrique :** le sous-produit doit-il résister à l'humidité ?

**- spécification thermique :** le sous-produit doit-il rester solide à haute température ?

**- la disponibilité et le prix du liant.**

L'analyse bibliographique qui va suivre se focalisera sur l'étude des polysaccharides candidats plutôt que sur les autres classes de biopolymères, car ils sont globalement peu coûteux, largement disponibles et possèdent des propriétés liantes non négligeables (Coviello et al, 2007 ; Simkovic, 2008).

### **4.3. Mécanismes de liaison**

#### **4.3.1. Théorie mécanique**

La théorie mécanique est la plus ancienne théorie de liaison. Elle stipule que le liant vient " s'agripper " ou " s'accrocher " à la surface de chaque matériau, en s'infiltrant dans ses cavités ou dans ses pores, d'où l'importance de l'état de surface. Mc Bain et Hopking (1925) sont les premiers à proposer une théorie du mécanisme de liaison appelée la " mécanique de verrouillage modèle ". La liaison entre le liant et le substrat est assurée par la pénétration du liant dans les irrégularités (des microcavités ou pores) de la surface avant solidification.

La rugosité et la porosité sont favorables à l'adhésion que si une bonne mouillabilité existe. Van der Leeden et Frens (2002) ont montré que la forme des aspérités a une importance dans la liaison. Le liant doit aussi avoir des propriétés rhéologiques adéquates pour pénétrer dans les aspérités. En effet, si le liant ne remplit pas complètement les aspérités, il y aura formation de bulles d'air qui créent des contraintes et affaiblissent la liaison.

La théorie de la mécanique de verrouillage s'applique à des substrats poreux ou rugueux tels que le bois, le papier, les tissus et certains substrats métalliques tels que l'aluminium (Fourche, 1995). Cependant, le modèle de verrouillage mécanique ne tient pas compte des phénomènes à l'échelle moléculaire qui se produisent au niveau de l'interface liant/substrat.

#### **4.3.2. Théorie de la diffusion**

La théorie de la diffusion ou interdiffusion proposé par Voyutski (1960) ne peut être appliquée que pour des polymères qui sont miscibles et compatibles. La diffusion est optimale

lorsque les caractéristiques de solubilité de ces deux polymères sont égales (Hansen et Just, 2001).

La loi de Fick peut être appliquée à ce mécanisme de diffusion. La température a également une influence sur la mobilité des molécules. Maeva et al, (2004) ont conclu que le modèle de diffusion ne peut être appliqué que si la température de mise en œuvre est inférieure à la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) des polymères.

#### 4.3.3. Théorie thermodynamique

Sharpe et Schonhorn (1964) ont présenté le phénomène de mouillage dans le mécanisme de liaison. C'est la théorie thermodynamique de liaison. Une mesure directe de ces forces interatomiques ou intermoléculaires est la mesure de l'angle de contact entre le liant en phase liquide et la partie à lier à l'équilibre thermodynamique. Cet équilibre satisfait l'équation de Young-Dupré (1.2) :

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos\theta \quad (1.2)$$

où  $\gamma_S$  est la tension de surface ou l'énergie libre de surface du substrat solide;  $\gamma_L$  est l'énergie libre de surface du liquide et  $\gamma_{SL}$  est l'énergie libre interfaciale entre le substrat solide et le liquide. Les tensions de surfaces sont exprimées en  $\text{N.m}^{-1}$ ,  $\theta$  est l'angle de contact entre l'interface liquide-solide. Plus  $\theta$  est petit et meilleur sera la mouillabilité et l'adhérence. En principe, l'équation de Young-Dupré ne s'applique qu'à une dimension et l'étalement devient invalide si le substrat n'est pas rigide (Baldan, 2012). Dans de nombreux cas, la rugosité de surface et les impuretés provoquent une déviation de l'angle de contact par rapport à l'angle de contact prévue par l'équation de Young-Dupré.

#### 4.3.4. Théorie de l'adsorption

Un autre mécanisme de liaison est régi par la théorie de l'adsorption. Cette théorie consiste en l'intervention de forces interatomiques et/ou intermoléculaires qui sont établies entre les molécules du liant et les molécules à la surface du substrat (Cognard, 2001). Kinlock (1980) a classé les différentes interactions en fonction de leur énergie associée.

Les plus fortes interactions sont covalentes ( $150\text{-}950 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) et ioniques ( $400\text{-}800 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) par rapport aux liaisons de van der Waals ( $2\text{-}15 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) et aux liaisons hydrogène ( $10\text{-}40 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ).

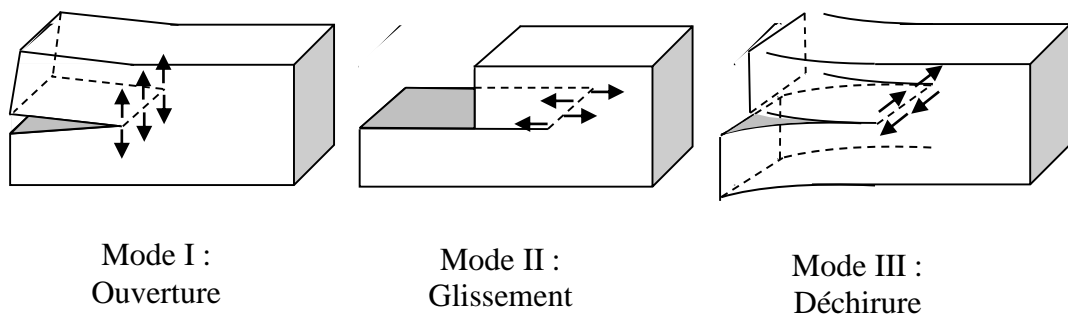
#### 4.3.5. Théorie de la polarité

Une autre théorie de liaison traite de l'attraction électrostatique. Ce mécanisme est basé sur un échange mutuel d'électrons entre le liant et le substrat au niveau de l'interface (Kinlock, 1980). Le système liant/substrat est considéré comme un condensateur formé par les deux couches d'ions du liant et du substrat. Il se développe une force électrostatique à double couche d'ions. Le pH du milieu entre le liant et la surface peut également conditionner la formation de liaisons hydrogène entre un donneur d'hydrogène et un accepteur d'hydrogène (Fowkes, 1987). Pour Yang et al (2001), ce modèle n'est applicable que dans le cas des matières incompatibles telles que des substrats polymériques et métalliques par exemple.

#### 4.4. Comment caractériser la liaison ?

La caractérisation de la liaison passe par la mesure de la force à appliquer pour obtenir une fracture (fissure) entre le liant et son substrat. Pour ce faire, il existe trois manières d'appliquer une force sur deux faces de substrat liées par un liant (Figure 17) :

- **Fracture selon le mode I** : mode d'ouverture, en appliquant une contrainte de traction perpendiculaire au plan de la fissure ;
- **Fracture selon le mode II** : mode de glissement, en appliquant une contrainte de cisaillement agissant parallèlement au plan de la fissure et perpendiculairement au front de fissure ;
- **Fracture selon le mode III** : mode de déchirure, en appliquant une contrainte de cisaillement agissant parallèlement au plan de la fissure et parallèlement au front de fissure.

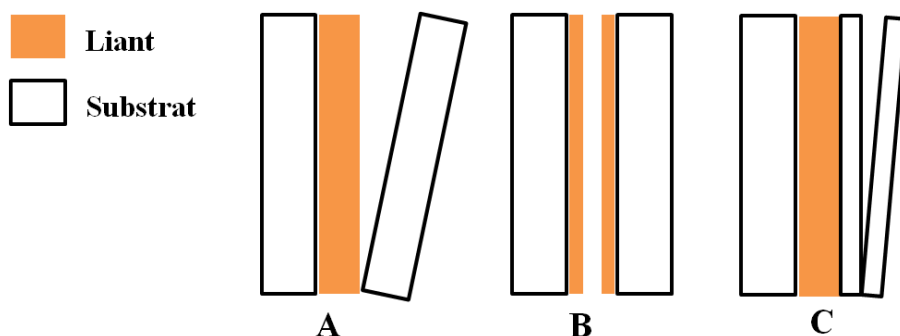


*Figure 17 : Modes de fracture pour la caractérisation de la liaison*

On peut également distinguer différents modes de rupture selon l'endroit où la fracture a lieu (Figure 18) :



- **La fracture se trouve sur l'un des substrats ou sur l'adhésif** : c'est la rupture cohésive. La liaison entre les constituants est la plus forte.
- **La fracture est à l'interface** : c'est la rupture du liant.
- **La fracture peut être mixte** : c'est une rupture à la fois cohésive et adhésive (Cognard, 2001 ; Patel et al, 2013a ; Savage, 2005).



*Figure 18 : Types de fractures entre le liant et son substrat. A représente la fracture à l'interface, B représente la fracture cohésive dans le liant et C représente la fracture cohésive dans le substrat*

## 4.5. Polymères naturels non-polysaccharidiques à propriétés liantes

### 4.5.1. Protéines

Les protéines sont constituées de chaînes d'acides aminés liés par liaisons peptidiques. Il existe 20 acides aminés différents aux chaînes latérales et propriétés différentes et dont les séquences déterminent la variété de structure et de fonction des protéines. Suivant leur structuration, les chaînes polypeptidiques sont liées entre elles par un nombre important d'interactions d'origines différentes (liaisons hydrogène, interactions de van der Waals, liaisons covalentes) conduisant ainsi à une grande variété de structures (primaire, secondaire, tertiaire, quaternaire) et de conformations (repliée ou déployée). Les protéines sont acides ou basiques, chargées ou neutres, polaires ou apolaires, hydrophobes ou hydrophiles (Cheftel et al, 1985 ; Weil, 2005).

Un certain nombre de liants d'origine naturelle qui servaient au collage d'éléments décoratifs (marqueterie), à la fabrication de meubles et à l'assemblage d'instruments de musique sont connus depuis des temps très anciens (Cognard, 2001). Il s'agit essentiellement des protéines de sang (Lin et Gunasekaran, 2010), du collagène et de la gélatine extraits des os, nerfs et peaux des animaux (Wang et Wu, 2012 ; Wang et al, 2012).

Plus tardivement, les protéines de lait (caséines et protéines du lactosérum) (Vick et Rowell, 1990 ; Wang et al, 2013) et les protéines d'origine végétale (protéines de soja et le gluten) (Khosravi et al, 2011 ; Qi et al, 2013 ; Schwarzkopf et al, 2009 ; Xiao et al, 2013) ont été utilisées comme liants/adhésifs. Les liants à base de sang d'animaux ont plusieurs avantages, ils sont disponibles en abondance et à moindre coût (Lin et Gunasekaran, 2010). Ils sont faciles à manipuler en raison de leur faible viscosité (0,1 à 4,5 Pa.s entre 25 et 80 °C). De plus, les liants à base de sang sont compétitifs des résines phénol formaldéhyde (PF) pour le collage du bois. En effet, les forces de liaison entre le sang et le bois (1,79 kN) sont du même ordre que les forces de liaison PF-bois (1,71 kN).

Le collagène est une protéine fibreuse, très répandue chez les animaux. Il se trouve dans le cartilage, la peau, les tissus conjonctifs et les os. C'est une protéine trimérique constituée de trois chaînes polypeptidiques maintenues en une triple hélice par des liaisons hydrogènes (Lin et Gunasekaran, 2010). Chaque chaîne a une masse moléculaire d'environ 100 kDa et est constituée majoritairement de glycine, proline et hydroxyproline qui est une forme modifiée de la proline (Rouilly et Rigal, 2002).

La gélatine provient de la dénaturation thermique de la structure trimérique du collagène. Sa masse moléculaire varie de 3 à 200 kDa. C'est une protéine semi-cristalline, ayant une structure chimique simple et caractérisée par sa grande affinité avec l'eau (Rouilly et Rigal, 2002). Pendant la gélification de la gélatine, les chaînes subissent une transition de conformation qui tend à récupérer la structure en triple hélice du collagène. La gélatine est reconnue pour sa non-antigénicité ce qui explique son utilisation massive dans les secteurs pharmaceutique et biomédical. La fabrication de capsules est l'une des plus anciennes applications industrielles de la gélatine dans le domaine des matériaux (Cohen et al, 2013 ; Wang et al, 2012). Elle est également employée pour la fabrication de biofilms dans des applications médicales. Cependant, c'est principalement pour ses propriétés adhésives que la gélatine est utilisée dans le secteur biomédical-chirurgical (Cohen et al, 2013 ; Wang et al, 2012). En effet, les résistances aux cisaillements rapportées sur un adhésif à base de gélatine porcine atteignent jusqu'à 25 kPa sur des substrats biologiques (peau de porc, stroma cornéen etc.) (Wang et al, 2012).

D'autres protéines d'origine animale sont employées et reconnues pour leurs propriétés liantes. Ce sont les protéines du lait (les caséines et les protéines du lactosérum). Les caséines du lait (phosphoprotéines) représentent 80 % (27 g.L<sup>-1</sup>) des protéines totales du lait.

Les caséines sont sous formes de superstructures sphériques volumineuses qualifiées de micelles de caséine (Belyamani, 2011). La caséine présente une meilleure résistance à l'humidité que d'autres colles animales ou végétales.

Présentée souvent en poudre ou fins granulés, la caséine est soluble dans l'eau froide à pH alcalin (ajout de soude caustique, borax, urée ou ammoniac, carbonate de chaux) (Nenonene, 2009). Les liants à base de caséines durcissent par réticulation chimique avec des ions métalliques di et polyvalents ou via une réaction de condensation avec le formaldéhyde (Vick et Rowell, 1990). Ils sont généralement utilisés à froid dans la construction aéronautique et navale et, en additionnant un antiseptique à la formulation, pour la fabrication de charpentes lamellées collées destinées aux emplois intérieurs des bâtiments. L'emploi des colles et liants à base de caséines à chaud est limité à la fabrication de contreplaqués, d'emballages et de fonds de sièges (Trouy-Triboulot et Masson, 2013).

Les protéines de lactosérum, qui représentent 18 % des protéines totales de lait, sont principalement composées de protéines globulaires (50 %  $\beta$ -lactoglobuline ( $\beta$ -Lg), 20 %  $\alpha$ -lactalbumine ( $\alpha$ -La). Les 30 % restants sont composés de sérum albumine bovine (BSA), d'immunoglobuline (Ig) et de protéose peptones (PP) de masses moléculaires en majorité inférieures à 20 kDa. Ces protéines ont été polymérisées (90 °C pendant 30 min) et formulées par addition de polyvinylpyrrolidone (PVP) pour augmenter leur viscosité, leur force de liaison (1,41 MPa) et améliorer leur durabilité (stabilité lors du stockage) (Wang et al, 2013).

Les protéines végétales (protéines de soja et le gluten) peuvent être transformées en matériaux par traitements thermomécaniques (extrusion en milieu faiblement hydraté et en présence d'agents plastifiants comme le glycérol, ou d'agents de réticulation comme le glutaraldéhyde, traitements chimiques (acylation, saponification, greffage avec les dérivés silanes, copolymérisation, hydrolyse, oxydation, réduction, etc.) ou traitements biochimiques (hydrolyse enzymatique avec les protéases telles que la trypsine, la pepsine, l'alcalase, la papaine, etc.). Ces modifications ont pour objectif l'amélioration de la fonctionnalité des molécules. Les produits modifiés peuvent être directement formulés en liant ou adhésifs thermodurcissables ou texturés en matériaux plastiques (Nenonene, 2009).

Le gluten est une protéine complexe associée à des glucides et des lipides. Il représente 10 % du poids sec de la farine et il est obtenu après extraction des grains d'amidon. Le gluten est composé de prolamines et glutélines, protéines hydrophobes. Les glutélines sont constituées de gliadines (20 à 50 kDa) et de gluténines (environ 250 kDa) (Nordqvist et al, 2010).

Les propriétés techno-fonctionnelles du gluten sont la résultante des caractéristiques de ses constituants et des interactions apparues entre eux. Le caractère visqueux de la farine est assuré par les macromolécules de gluténines, tandis que les gliadines sont à l'origine de ses propriétés élastiques (Khosravi et al, 2011 ; Rouilly et Rigal, 2002). Cette protéine a été employée en tant que liant formulé à de l'urée formaldéhyde (UF) pour des applications non-alimentaires (Guilbert, 2002) telles que la fabrication de panneaux de particules de bois (El-Wakil et al, 2007 ; Khosravi et al, 2011).

Si les propriétés mécaniques des liants à base de protéines sont bonnes, leur faible résistance à l'eau et à l'humidité les exclut d'un grand nombre d'utilisations et notamment des applications de type " adhésion ". De ce fait, des stratégies visant à rendre hydrophobes ces protéines sont actuellement à l'étude (Ibrahim et al, 2013 ; Xiao et al, 2013). Une des stratégies consiste à modifier la protéine et à la " déplier " au moment du collage pour augmenter la surface de contact avec le substrat et de ce fait augmenter les forces de liaison (car il y a plus d'interactions avec le substrat) (Hettiarachchy et al, 1995;). De plus, les protéines modifiées pourraient également exposer des acides aminés hydrophobes pour augmenter la résistance à l'eau (Sun et Bian, 1999).

Mo et al (2004) ont montré que la force d'adhésion et la résistance à l'eau étaient améliorées de façon significative pour toutes les protéines modifiées avec de l'hydroxyde de sodium.

Qi et Sun (2010) ont étudié les caractéristiques des adhésifs à base de protéines de soja modifiées au bisulfite de sodium ( $\text{NaHSO}_3$ ). Leurs résultats indiquent que l'amélioration de la résistance à l'eau de ces adhésifs était due à la rupture des ponts disulfure qui engendrait une exposition des groupements hydrophobes.

Toujours dans l'optique d'améliorer les propriétés liantes des protéines, Xiao et al (2013) ont complexé (par l'intermédiaire de liaisons hydrophobes) des protéines de soja modifiées au bisulfite de sodium à des lignines afin d'augmenter à la fois la résistance aux cisaillements (de 3 MPa à 6 MPa) et la résistance à l'eau sur des substrats bois. La résistance aux cisaillements après trempage des échantillons dans de l'eau pendant 48 h est passée de 2,35 MPa à 2,92 MPa.

#### 4.5.2. Composés phénoliques

Les tannins sont des polyphénols naturels présents dans le bois en plus ou moins grandes quantités (jusqu'à 70 % des extraits de l'écorce de chêne par exemple).

Il est possible de remplacer tout ou une partie des résines à base de phénol par des tannins pour obtenir un liant présentant d'excellentes propriétés mécaniques et une grande résistance à l'eau (Pichelin et al, 2006 ; Ping et al, 2011 ; Saad et al, 2014). Par exemple, une formulation d'adhésif pour bois à base de tannins de mimosa présentait un module d'Young de 2665 MPa et une résistance maximale de 762 MPa (Saad et al, 2014). Une autre formulation d'adhésif pour bois à base de tannins de pin d'Alep présentait un module d'Young de 2500 MPa et une résistance maximale de 707 MPa (Saad et al, 2014). Ces liants et adhésifs à base de tannins sont utilisés industriellement dans la fabrication de lamellés-collés, de panneaux de particules et de panneaux de contreplaqué pour des utilisations extérieures.

La lignine représente 20-30 % de la biomasse végétale. Sa biosynthèse au sein de la matière végétale est assurée par un couplage de trois monomères alcools phenylpropane différents : les alcools coumarylique, coniferylque, et sinapylique.

La synthèse enzymatique de lignine est réalisée après polymérisation oxydative des trois monomères pour former les unités ou noyaux *p*-hydroxyphenyl, guaiacyl et syringyl. La structure de la lignine est similaire aux réseaux de résine phénol-formaldéhyde (PF) (Bouxin, 2011). Elle est aromatique, hautement réticulée et très complexe. Elle a été étudiée pendant de nombreuses années et reste incertaine. Néanmoins, la première structure générale de la lignine a été proposée dès 1968 par Freudenberg et Neish (Figure 19) à partir de lignine obtenue par réaction enzymatique *in vitro* de trois monomères alcools phenylpropane (coumarylique, coniferylque, et sinapylique).

Les groupements fonctionnels les plus importants responsables de la réactivité de la lignine sont les groupements hydroxyles aliphatique et phénolique. Selon la structure proposée par Freudenberg et Neish (1968) les unités phenylpropane de la lignine sont interconnectées par diverses liaisons carbone-carbone et éther dont les plus fréquentes sont rapportées dans la Figure 20 (Buranov et Mazza, 2008 ; Christopher et al, 2014).

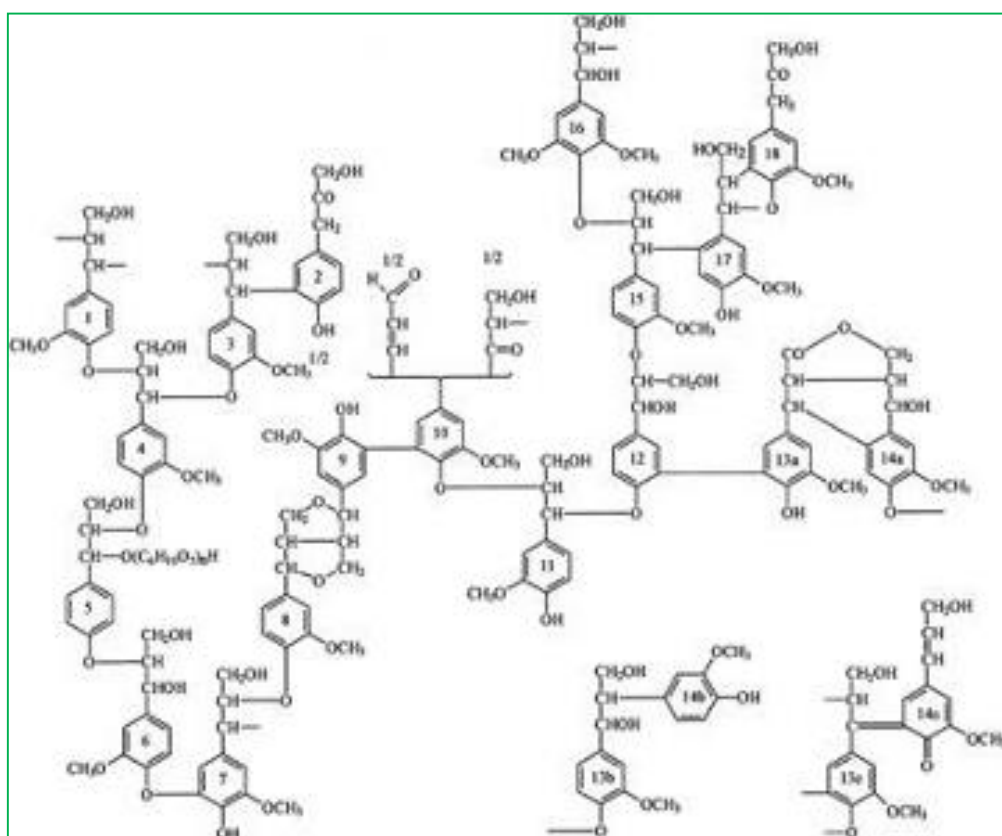


Figure 19 : Structure générale de la lignine proposée par Freudenberg et Neish (1968)

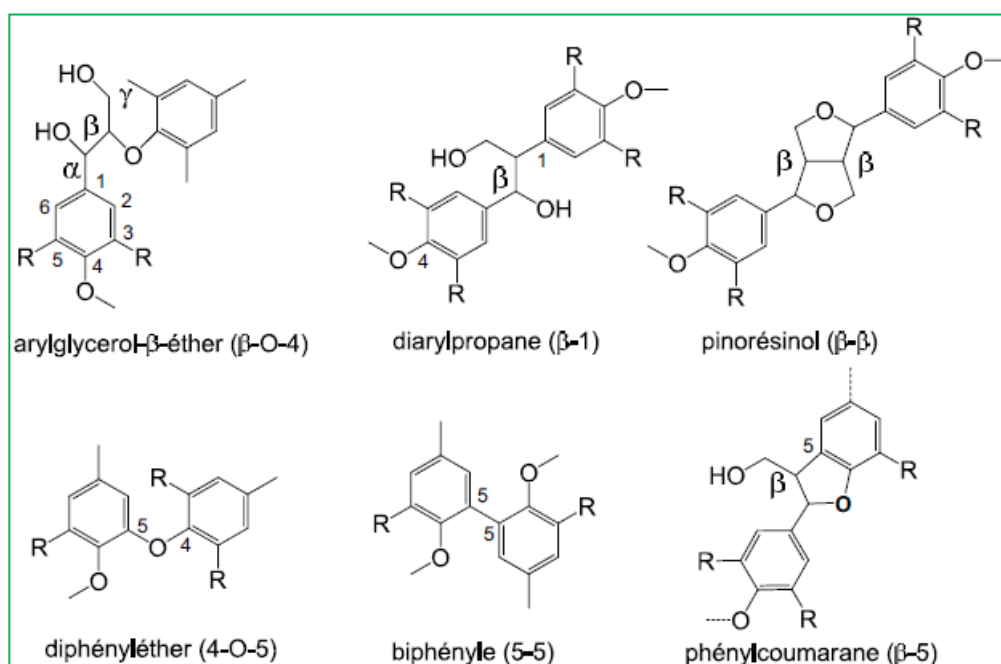


Figure 20 : Principales liaisons intermonomériques rencontrées dans les lignines (Buranov et Mazza, 2008)

Les entreprises produisant d'importantes quantités de lignines (par exemple l'industrie papetière) sont fortement incitées par les gouvernements de nombreux pays à trouver des applications à ce sous-produit végétal pour des raisons économiques mais surtout environnementales. La production globale annuelle de lignines en 2009 était de l'ordre de 50 millions de tonnes (Chen et al, 2009a).

La lignine qui est utilisée provient essentiellement des liqueurs noires issus des deux procédés de fabrication de pâtes papetières les plus répandus : le procédé au sulfate ou procédé kraft et le procédé au sulfite (Reguant et Rinaudo, 1999).

Le procédé Kraft consiste à effectuer une cuisson dans une solution de soude et de sulfure de sodium à 170 °C pendant 2 à 5 heures. La rupture des liaisons esters entre les lignines et les polyosides ainsi que des liaisons alkyles-aryles-éthers au sein des chaînes de lignines sont provoquées par l'attaque des ions hydroxyles et hydrogénosulfures. La présence de lignines résiduelles s'explique par la néoformation de liaisons lignines-polysaccharides, mais également par des réactions de condensation.

Le procédé de délignification de la pâte à papier par le bisulfite est réalisé lors d'une cuisson à 140 °C à pH 2. L'agent de cuisson, qui peut être le dihydrogénosulfite de sodium, de calcium, d'ammonium ou de magnésium, engendre la sulfonation des lignines. Les lignines sont ainsi solubilisées en phase aqueuse sous forme de sels de lignosulfonates (Bouxin, 2011).

Selon qu'on utilise un procédé ou l'autre, on obtient la lignine kraft ou thiolignine et les lignosulfonates. Les lignines kraft sont issues de la précipitation après acidification des liqueurs noires et elles sont séparées par filtration sous forme de sel sodique ou sous forme de lignine libre (Ibrahim et al, 2013). Concernant l'extraction des lignines de tiges de tournesol, seul un protocole a été décrit dans la littérature. Il s'agit de la méthode de Van Soest et Wine (1967) qui utilise de l'acide sulfurique concentré pendant plusieurs heures à chaud (12 h, à 80 °C).

Plusieurs travaux exploratoires ont été menés afin d'étudier l'application de la lignine en tant que co-monomère de résine PF dans la fabrication des contreplaqués et des panneaux de particules. Cet intérêt est renforcé par le fait que la lignine est disponible à faible coût et en grandes quantités (à titre d'exemple, les tiges de tournesol en contiennent environ 13 %) (Díaz et al, 2011). La lignine peut être également utilisée seule comme adhésif ou liant pour la fabrication de composite biosourcé comme des panneaux de particules (Ghaffar et Fan, 2014).

## **4.6. Polysaccharidiques à propriétés liantes**

### **4.6.1. Généralités sur les monosaccharides et polysaccharides**

Les monosaccharides sont les macronutriments les plus répandus dans la matière vivante. Ils représentent 5% du poids sec des animaux et 70 % de celui des végétaux. Ils sont composés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène selon la formule  $C_n(H_2O)_n$ . Ils sont porteurs d'au moins trois carbones (triose), deux fonctions hydroxyles primaire et secondaire (OH), une fonction carbonyle (fonction aldéhyde (-CHO) ou cétone (-C=O)), et parfois d'une fonction amine (-NH<sub>2</sub>) ou carboxylique (-COOH). Les principaux monosaccharides présents dans le milieu naturel à l'état de monomères ou de polymères sont des hexoses et des pentoses.

Les oses neutres (glucose, galactose, mannose, ribose...) ou acides (acides glucuronique, acide galacturonique...) peuvent être liés entre eux par des liaisons O-glycosidiques. Le nombre d'unités principales constitutives permet de déterminer le degré de polymérisation (DP) de ces polymères afin de les classer en deux catégories : les oligosaccharides, composés de 2 à 10 monosaccharides et les polysaccharides (plus de 10 monosaccharides) (Montreuil et Verbert, 1997).

Les polysaccharides parfois appelés glycanes, polyosides ou polyholosides sont des polymères constitués de plusieurs oses (DP>10). On qualifiera d'homopolysaccharides, les polymères composés de monosaccharides identiques et d'hétéropolysaccharides, ceux disposant d'une unité de répétition constituée de 2 à 8 résidus de natures différentes. Les deux catégories peuvent être ramifiées ou linéaires et substituées par des groupements non sucres (pyruvate, acétate, sulfate, phosphate,...).

Cette composition associée à la grande diversité des monosaccharides, confère à ces molécules une variabilité quasiment illimitée et encore mal connue. En effet, comparé aux acides nucléiques et aux protéines dont la séquence fait appel à respectivement 4 et 20 monomères, celle des polysaccharides implique plus de 50 monosaccharides, eux-mêmes variablement substitués par des groupements non sucres.

Par ailleurs, un même monosaccharide offre plusieurs carbones disponibles pour l'établissement d'une liaison glycosidique et beaucoup d'entre eux sont des isomères de même formule brute. L'ensemble de ces structures vont conférer aux polysaccharides toute une gamme de propriétés biologiques (Turnbull et Field, 2007) et physico-chimiques (Efsthathiou et Nio, 2008).



## 4.6.2. Chitosane

### 4.6.2.1. Origine

Le chitosane est un dérivé de la chitine (Figure 21). La chitine est le polysaccharide le plus abondant après la cellulose. Le Pr Henri Braconnot, directeur du Jardin botanique de Nancy, a été le premier à isoler, en 1811, une fraction de la membrane de certains champignons, qu'il a appelée " fongine ". Cette découverte précède de trente ans l'isolement de la cellulose des plantes. Un peu plus tard, en 1823, Odier renomme la fongine en " chitine ", terme dérivé du grec signifiant tunique (Crini et al, 2009).

La Figure 22 représente la structure de la chitine qui est un polymère de ( $\beta$ -(1-4)-*N*-acétyl-D-glucosamine (Rinaudo, 2006).

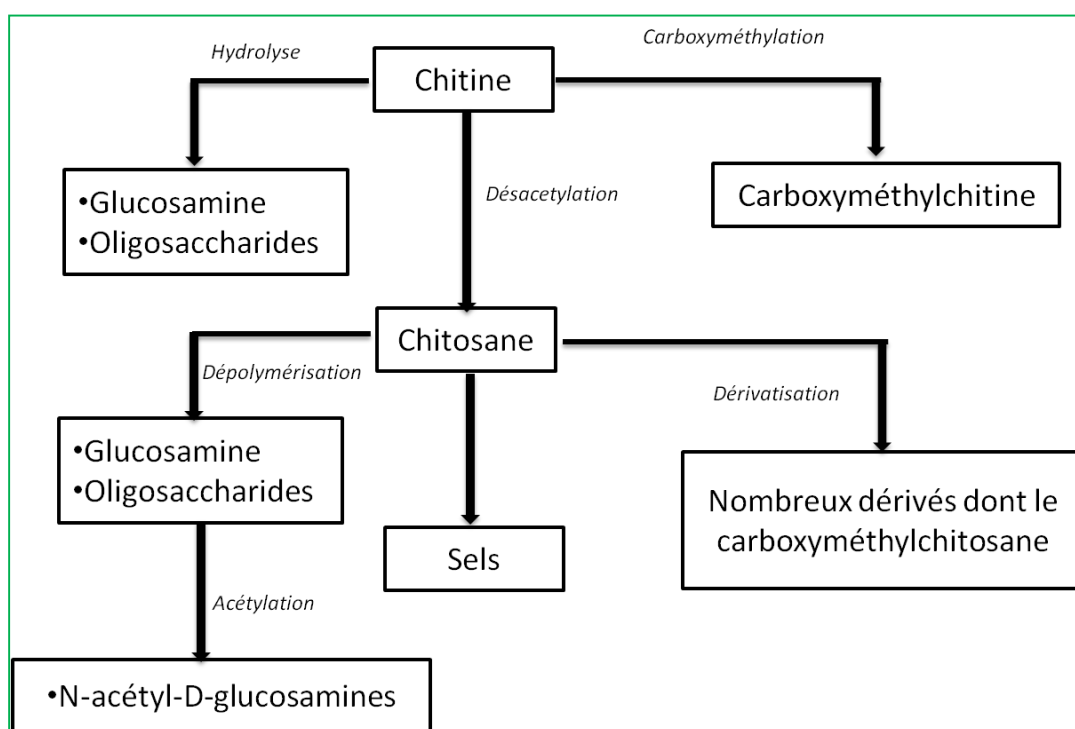


Figure 21 : Principaux dérivés de la chitine (Crini et al, 2009)

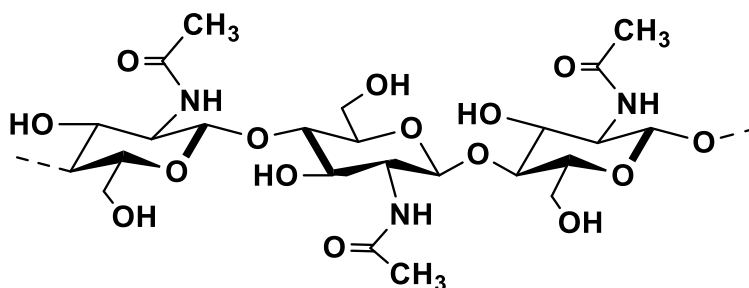
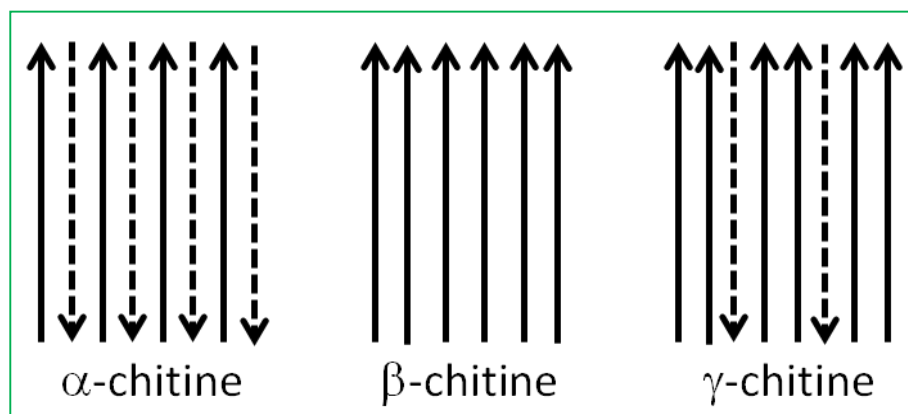


Figure 22 : Unités monomériques de *N*-acétyl-D-glucosamine constitutives de la chitine

Les chitines peuvent être catégorisées en chitines  $\alpha$ ,  $\beta$ , et  $\gamma$  en fonction de l'arrangement des chaînes (Figure 23).



*Figure 23 : Schéma simplifié des trois formes cristallines de la chitine*

La chitine  $\alpha$  comprend deux chaînes de polysaccharides antiparallèles, c'est la forme de chitine la plus abondante dans la nature et la plus stable car sa structure est très cristalline (Crini et al, 2009 ; Teng, 2012). La chitine  $\alpha$  existe principalement dans les exosquelettes des crustacés, les cuticules des insectes et la paroi de certains champignons où elle est souvent combinée avec des protéines et des minéraux. Les liaisons hydrogène confèrent au polymère une grande stabilité vis-à-vis des solvants courants et des solutions aqueuses. La chitine  $\alpha$  est soluble dans certains solvants organiques (mélanges de *N,N*-diméthylacétamide et de LiCl).

Les chaînes macromoléculaires de chitine  $\alpha$  s'arrangent de manière anti-parallèle et cristallisent en l'absence d'eau dans un système orthorhombique contenant deux macromolécules (Crini, et al, 2009 ; Teng, 2012). Un système orthorhombique est un système dont la maille élémentaire est un prisme droit à base rectangle, le prisme orthorhombique. Les trois axes sont de longueurs différentes mais les trois angles sont égaux à 90 degrés. L'élément caractéristique du système est un axe de symétrie d'ordre 2 :  $A_2$  correspondant à une rotation d'un angle  $\pi$  de la maille élémentaire. Autrement dit, un système orthorhombique s'obtient en déformant un réseau cubique le long de deux de ses vecteurs orthogonaux par des coefficients différents, donnant un prisme rectangulaire avec une base rectangulaire ( $a$  par  $b$ ) et une hauteur ( $c$ ), tels que  $a$ ,  $b$  et  $c$  sont différents. Les trois bases se coupent à angle droit. Les trois vecteurs de réseaux restent mutuellement orthogonaux.

La chitine  $\beta$  comprend deux chaînes de polysaccharides parallèles (Teng, 2012). Cette forme se trouve dans la plume de calamar et l'endosquelette de seiche. Les chaînes de macromolécules s'arrangent de manière parallèle dans une maille monoclinique ne contenant qu'une seule macromolécule. Un monoclinique possède un plan miroir et deux axes de symétrie A2. La maille élémentaire d'un monoclinique est un prisme incliné à base losange, le prisme clinorhombique. Les trois axes sont de longueurs différentes et seuls deux angles sont égaux à 90 °. Il est à noter que l'eau est présente dans le réseau cristallin. La chitine  $\beta$  a une affinité pour l'eau et les solvants organiques (les liaisons intermoléculaires sont de faible énergie) (Crini et al, 2009).

La forme  $\gamma$  a été identifiée dans la cuticule d'un brachiopode inarticulé et les cocons d'insectes. Elle a une structure constituée d'une alternance de deux chaînes parallèles et d'une chaîne antiparallèle (un mélange des deux formes précédentes avec des caractéristiques intermédiaires). Cette structure qui fait débat serait une variante de la forme  $\alpha$  (Crini et al, 2009 ; Kurita, 2006 ; Rinaudo, 2006 ; Teng, 2012).

Le chitosane est un polysaccharide biosourcé obtenu par désacétylation alcaline de la chitine (Rinaudo et al, 1999). Sa structure (Figure 24) résulte de l'enchaînement d'unités *N*-acétyl-D-glucosamine et D-glucosamine liées en  $\beta$ -(1-4). Le terme "chitosane" est généralement attribué aux dérivés de la chitine avec un degré de désacétylation (*DD*) de plus de 60 % et une teneur en azote supérieure à 7 %. Cette macromolécule est une amine aliphatique primaire et est le seul polysaccharide cationique en raison de ses charges positives ( $\text{NH}_3^+$ ) à pH acide (pH 2-6) (Crini et al, 2009 ; Desbrières, 2002 ; Rinaudo et al, 1999 ; Rinaudo, 2006). Par conséquent, le chitosane peut être protoné (chargé positivement) par des acides (Figure 25), tels que l'acide formique, acétique, lactique, malique et citrique (Dash et al, 2011 ; Park et al, 2000 ; Park et al, 2002).

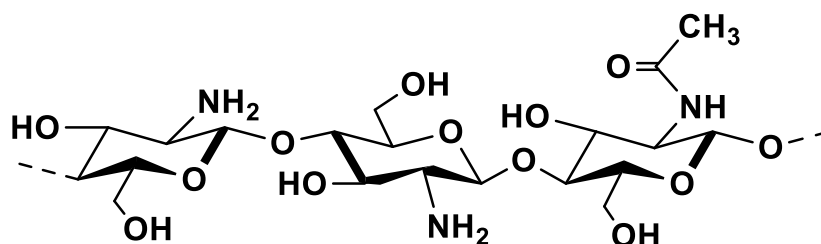


Figure 24 : Unités monomériques de *N*-acétyl-D-glucosamine et de D-glucosamine constitutives du chitosane

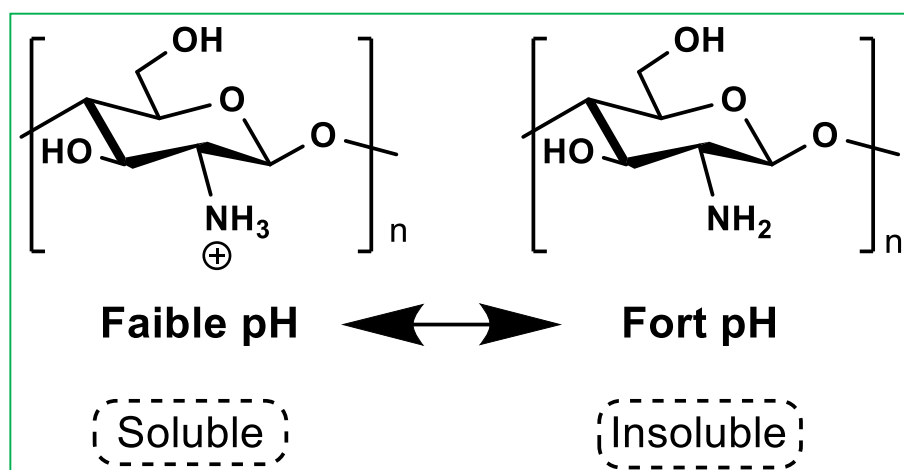
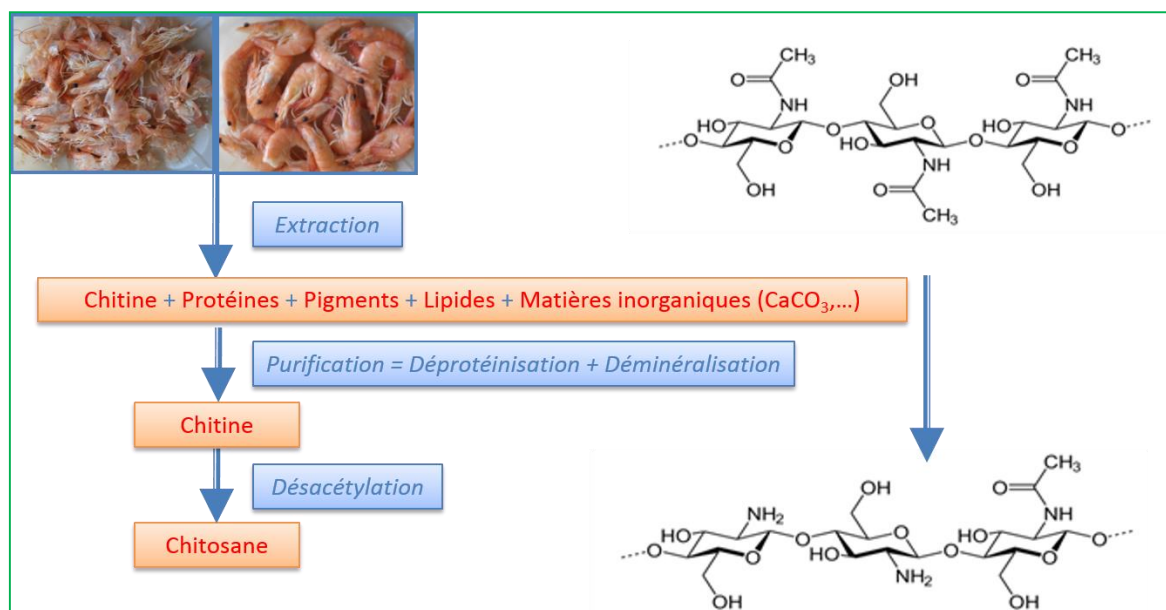


Figure 25 : Illustration schématique de la polyvalence du chitosane (Dash et al, 2011)

Autour de pH 6, le nombre de fonctions amine libres devient suffisamment élevé pour induire une association des chaînes et la précipitation du polymère (Suyatma, 2006). Généralement, le chitosane est caractérisé par son *DD* et sa masse molaire moyenne (*M<sub>w</sub>*) (Elsabee et Abdou, 2013; Muzzarelli et Muzzarelli, 2005, Mucha et Pawlak, 2005). De plus, un enchaînement successif de plusieurs motifs *N*-acétylés confère au polymère un caractère plus hydrophobe, et donc des propriétés autoassociatives (propriétés épaississantes et gélifiantes) ce qui modifie sa solubilité (Crini et al, 2009).

#### 4.6.2.2. Procédé d'obtention du chitosane

Commercialement, la chitine et le chitosane sont obtenus à partir des carapaces de crustacés présents dans les déchets de l'industrie de la pêche (Figure 26) qui en contiennent entre 20 à 50 % sur la base de la matière sèche. Il est à noter que d'autres sources naturelles existent telles que les insectes et les champignons pour la production du chitosane. Le chitosane extrait d'insectes a généralement un *DD* compris entre 70 et 95 % (Nemstev et al, 2004). Le chitosane fongique a un *DD* compris entre 70-90 % pour une masse moléculaire (*M<sub>w</sub>*) de l'ordre de 1 à 2 x 10<sup>5</sup> Da en fonction de l'espèce fongique et des conditions d'extraction (Crestini et al, 1996 ; Pochanavanich et Suntornsuk, 2002).



**Figure 26 : Procédé d'obtention du chitosane à partir de carapace de crustacées**

#### 4.6.2.3. Différentes formes du chitosane

Du fait de sa polyvalence et de sa solubilité, le chitosane peut être utilisé à l'état liquide, sous forme de solutions ou d'hydrogels et à l'état solide (films, membranes, microsphères).

Le chitosane est un matériau de choix pour former des hydrogels (Crini et al, 2009). Ces derniers peuvent être obtenus selon deux stratégies. La première consiste à établir des liaisons de faible énergie (forces de van der Waals, liaisons hydrogène, ...) entre les chaînes macromoléculaires du chitosane ce qui conduit à l'obtention de gels réversibles. Autrement dit, les matériaux polymères qui sont le siège d'interactions de type hydrogène ou hydrophobes peuvent former des hydrogels par réticulation non covalente. La réactivité du chitosane en milieu acide avec des polyanions (notamment des polysaccharides anioniques) conduit à l'obtention d'hydrogels hautement résistants via des interactions ioniques (Crini et al, 2009 ; Dash et al, 2011). Ces hydrogels sont aussi appelés " gels physiques " ou " gels réversibles " (Crini et al, 2009 ; Desbrières, 2009).

La seconde stratégie vise à former des réseaux par établissement de liaisons covalentes qui conduisent à la formation de " gels irréversibles " aux points de réticulation bien définis (Crini et al, 2009). Ces points de réticulation sont très stables lors de l'application de stimuli extérieurs (application d'une contrainte mécanique, variation de pH ou de température) car les énergies de liaison sont fortes (Crini et al, 2009).

Ces gels sont qualifiés de " gels chimiques " et peuvent être obtenus en utilisant des agents de réticulation tels que l'épichlorhydrine (Desbrières, 2009). Ces deux types de matériaux sont des réseaux tridimensionnels de macromolécules hydrophiles dont la principale caractéristique est leur capacité à gonfler en présence d'eau. Cette propriété de gonflement est conditionnée par la nature chimique des chaînes de polymère et par leur densité d'enchevêtrement. Il est à noter que ces matériaux présentent des propriétés autoassociatives (Crini et al, 2009).

Par ailleurs, le chitosane est un polysaccharide très filmogène (Crini et al, 2009). Les films de chitosane peuvent être réalisés par coacervation d'une solution filmogène. La coacervation repose sur la séparation du matériau filmogène de la phase solvant par précipitation ou par changement de phase sous l'effet d'un traitement thermique qui permet l'évaporation du solvant. La formation du film est le résultat de l'augmentation de la concentration en polymère, entraînant l'aggrégation des molécules et la formation d'un réseau physique tridimensionnel. Les propriétés des films de chitosane sont dépendantes des conditions de fabrication : solvant utilisé, température de séchage, concentration du polymère, incorporation de plastifiants, conditionnement (humidité, température).

Les films de chitosane ont été largement étudiés et décrits dans le domaine alimentaire pour conserver ou prolonger la durée de vie de certains produits agroalimentaires (Leceta et al, 2013a ; Rubilar et al, 2013).

#### **4.6.2.4. Propriétés liantes du chitosane**

Un liant, à l'état liquide, est caractérisé par trois paramètres : sa tension de surface, sa viscosité et sa capacité à pénétrer dans le substrat. La tension superficielle est une propriété de surface d'un liquide qui lui permet de résister à une force extérieure. La viscosité d'un fluide est la mesure de sa résistance à la déformation graduelle. La tension de surface du liant doit être inférieure ou égale à l'énergie de surface du matériau (substrat) pour obtenir une bonne interaction moléculaire (Kurek et al, 2013). Une solution de chitosane faiblement concentrée (0,5 % m/v) a une tension de surface de 64 mN.m<sup>-1</sup> à t = 0 (temps initial) qui diminue à 41 mN.m<sup>-1</sup> après une longue période (10 000 s) (Calero et al, 2010). La réduction de la tension superficielle peut être attribuée à l'effet coopératif de protéines contaminantes dans le chitosane industriel (Calero et al, 2010). Kurek et al (2013) ont déterminé pour le chitosane à 2 % (m/v) dans 1 % (v/v) d'acide acétique une tension de surface de 71,7 mN.m<sup>-1</sup>.

Le chitosane peut être employé dans le collage de presque tous les types de matériaux ayant une énergie de surface (appelée également tension de surface critique) supérieure à la tension de surface du chitosane (Kurek et al, 2013).

Les solutions de chitosane présente un comportement newtonien à des concentrations inférieures à 0,25 % (m/v). Au-dessus de cette valeur, la solution de chitosane a un comportement rhéofluidifiant (Calero et al, 2010). La viscosité de la solution augmente avec la concentration du chitosane mais diminue avec la température (Cho et al, 2006). Bajaj et al (2011) ont montré que les conditions de déprotéinisation et de désacétylation appliquées lors de l'extraction du chitosane influencent la viscosité des solutions. Umemura et al (2010) soulignent que la viscosité des solutions de chitosane est dépendante de la masse moléculaire du polymère. Ainsi, des viscosités de 3,2 Pa.s et 1085 Pa.s ont été déterminées pour des solutions de chitosane à concentration égale mais impliquant des macromolécules de respectivement 35 kDa et 350 kDa. Cette large gamme de viscosité est un avantage dans l'utilisation des solutions de chitosane comme liant. Les viscosités des liants classiques et synthétiques, telles que des solutions adhésives phénol-formaldéhyde (PF), sont comprises entre 60 et 2 825 mPa.s (Jin et al, 2010) et celles de diverses solutions de polysaccharides ayant des propriétés liantes sont situées entre 40 à 400 Pa.s (gomme xanthane, la gomme guar et gomme caroube) (Norström et al, 2014). La pénétration des solutions de chitosane dans des matériaux poreux tels que le bois est discutée uniquement par Patel et al (2013c). Après marquage du liant et observations microscopiques, ces auteurs ont montré qu'il n'y avait pas de pénétration du chitosane dans les cellules de bois (Patel et al, 2013c).

A l'état déshydraté, après séchage, le liant doit posséder des propriétés mécaniques satisfaisantes (traction, résistance au cisaillement, ...) et résister à son environnement physico-chimique (eau, température, ...). Park et al (2002) ont étudié la contrainte maximale en traction ( $\sigma_{max}$ ) de films préparés avec 3 masses moléculaires de chitosane et 4 acides différents (acides acétique, lactique, citrique et malique). La contrainte maximale en traction variait considérablement de 7 à 150 MPa en fonction de la masse moléculaire ( $M_w$ ) du chitosane et en fonction du type d'acide utilisé pour le solubiliser. De plus, l'allongement à la rupture variait de 4,1 à 117 %. La contrainte maximale la plus élevée (150 MPa) a été observée pour un film de chitosane obtenu à partir d'une solution à 2 % (m/v) dans 2 % (v/v) d'acide acétique. La  $M_w$  du chitosane employé était de 92 kDa. La meilleure valeur d'allongement à la rupture (117 %) a été obtenue sur un film de chitosane de 37 kDa réalisé à partir d'une solution à 2 % (m/v) dans 2 % (v/v) d'acide citrique (Park et al, 2002).

Le Tableau 11 résume les propriétés mécaniques de films de chitosane, en termes de contrainte maximale en traction ( $\sigma_{max}$ ), de module d'Young ( $E'$ ) en traction et d'allongement (déformation) à la rupture ( $\varepsilon$ ), en fonction des conditions de préparation.

**Tableau 11 : Propriétés mécaniques des films de chitosane**

$\sigma_{max}$ (MPa)	$\varepsilon$ (%)	$E'$ (MPa)	Préparation de film de chitosane	Références
7,85	65	9,62	2 % m/v - 2 % d'acide lactique	Khoshgozaran- Abrams et al,2012
26	33,3	--	2 % m/v - 1 % d'acide lactique	Xu et al, 2005
61	5	--	1 % m/v- 1 % d'acide acétique	Leceta et al, 2013a
71,67	14,32	2452	1 % m/v - 80 % d'acide acétique	Li et al, 2010
32,9	54	--	4 % m/v-1 % d'acide acétique	Rhim et al, 2006
70,3	11,5	510	2 % m/v-1% d'acide acétique	Suyatma, 2006

La résistance au cisaillement du chitosane utilisé comme adhésif sur de l'aluminium et sur du bois a été mesurée par Patel et al (2013b, c). La résistance au cisaillement obtenue avec des solutions de chitosane à 6 % (m/v) dans de l'acide acétique à 2 % (v/v) a varié entre 6,9 MPa et 27,2 MPa en fonction du traitement de surface appliqué à l'adhérent à base d'aluminium (Patel et al, 2013c). La résistance aux cisaillements de l'adhésif formulé par Patel et al (2013c) peut atteindre 40,8 MPa pour des solutions de chitosane à 7 % (m/v) dans 2 % (v/v) d'acide acétique additionné de 1 % de glycérol (v/v) (Patel et al, 2013c).

Pour les assemblages en bois, Patel et al (2013b) ont testé différentes solutions de chitosane à 4% (m/v), 6 % (m/v) et 6 % (m/v) supplémentées par 1 % de glycérol (v/v) et 5 mmol.L<sup>-1</sup> de citrate trisodique. La résistance au cisaillement variait entre 4,2 et 6,4 MPa, ce qui est supérieur à la résistance au cisaillement de contreplaqué collé à l'aide d'urée-formaldéhyde (UF)-Glutaraldehyde (GTA) testé par Maminski et al (2008) où la valeur de la résistance à la rupture ne dépassait pas 2,7 MPa. De plus, Patel et al (2013b) ont observé une rupture cohésive sur le bois. Cela signifie que le liant à base de chitosane est plus résistant que le bois. Les concentrations appropriées de chitosane pour des applications adhésives ont été rapportées se situant entre 2 et 4 % (m/v) selon Umemura et al (2009).



Ces auteurs, ont mesuré les résistances maximales à la rupture et les modules élastiques de composites obtenus à partir de particules végétales (bagasses) amalgamées avec du chitosane (comme liant). Les valeurs maximales obtenues dans cette étude sur les composites sont les suivantes : 25,3 MPa et 2,27 GPa, pour la contrainte maximale et le module d'Young, respectivement. Il est à noter que le chitosane utilisé comme liant dans cette étude présentait (une fois à l'état solide) une contrainte maximale en traction de 44,7 MPa et un module d'Young de 2,26 GPa (Umemura et al, 2009).

Par ailleurs, Umemura et al (2003) et Patel et al (2013b) ont évalué la résistance à l'eau de liants à base de chitosane. Umemura et al (2003) ont testé cette résistance sur des surfaces de contreplaqué après 24 h d'immersion dans l'eau. Les forces d'adhérence étaient estimées à 2,13 MPa pour les échantillons secs et à 1,4 MPa pour les échantillons humides. Patel et al (2013b), ont testé cette résistance sur des surfaces de bois après 3 h d'immersion dans l'eau à 30° C. La force d'adhérence était mesurée à 1,6 MPa (Patel et al, 2013b). Ces forces d'adhérence après immersion dans l'eau obtenues par Umemura et al (2003) et Patel et al (2013b) étaient inférieures à celle de l'adhésif à base de résine UF (2,1 MPa). Cependant, par rapport aux liants à base de protéines, le chitosane présente d'excellentes propriétés de liaison (Umemura et al, 2003).

Concernant la résistance thermique des liants à base de chitosane, deux paramètres permettent de caractériser cette propriété : la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) et la température de décomposition ( $T_d$ ). La  $T_g$  représente la transition entre les phases solides et visqueuses pour les polymères. Cette donnée est controversée dans la littérature, car la concentration, l'origine, la masse moléculaire, le degré de désacétylation et le taux de cristallinité modifient la  $T_g$  (Balau et al, 2004). Toutefois, plusieurs auteurs trouvent des valeurs de  $T_g$  comprises entre 103 °C et 150°C (Cheung et al, 2002 ; Dong et al, 2004). La dégradation thermique de ce polymère a lieu entre 250 °C et 500 °C (Umemura et al, 2003 ; Zhao et al, 2011). Cela signifie qu'un liant à base de chitosane peut être utilisé à des températures au-dessus de la température ambiante jusqu'à des températures de l'ordre de 80-90 °C.

#### **4.2.6.5. Applications du chitosane**

Le chitosane, du fait de ses propriétés physico-chimiques et biologiques, est largement utilisé dans différents domaines tels que la dépollution des eaux, l'industrie agroalimentaire, la pharmacologie et le secteur biomédical. Les propriétés physico-chimiques et biologiques du chitosane sont résumées au niveau du Tableau 12.

*Tableau 12 : Propriétés du chitosane (Crini et al, 2009)*

<b>Propriétés du chitosane</b>	
Physico-chimiques	<ul style="list-style-type: none"> <li>• structure D-glucosamine rigide et cristalline</li> <li>• polysaccharide aminé linéaire et hydrophile</li> <li>• % azote élevé</li> <li>• capacité à former des liaisons hydrogène (pouvoir viscosifiant)</li> <li>• base faible (pKa proche de 6,3)</li> <li>• réactivité des groupements amine et hydroxyle</li> <li>• insoluble dans l'eau et les solvants organiques</li> <li>• soluble dans les solutions acides diluées</li> <li>• conductivité ionique</li> </ul>
Polyélectrolytes (en milieu acide)	<ul style="list-style-type: none"> <li>• polymère cationique (interactions avec des molécules anioniques)</li> <li>• forte densité de charge</li> <li>• propriétés chélatantes</li> <li>• excellent flocculant</li> <li>• propriétés complexantes</li> <li>• propriétés d'encapsulation</li> <li>• matériaux pour le confinement de biomolécules</li> <li>• adhésion à des surfaces chargées négativement</li> </ul>
Biologiques	<ul style="list-style-type: none"> <li>• biocompatibilité (hémobiocompatible, absorbable, non fermentable)</li> <li>• non toxique</li> <li>• biodégradable</li> <li>• bioadhésif (mucoadhésivité, formation de films biologiques)</li> <li>• bioactif (activités antimicrobienne et antifongique, agents antiacide, antiulcère et antitumorale, propriétés anticoagulantes et anticholestérol)</li> <li>• filmogène</li> </ul>
Autres	<ul style="list-style-type: none"> <li>• rétention d'eau</li> </ul>

Les adhésifs et liants employés dans le domaine biomédical sont généralement des polymères biologiques de masses molaires élevées, ils sont biocompatible et biodégradables et sont utilisés pour joindre une ou deux surfaces appartenant à un tissu vivant. Le chitosane répond bien à cette demande. La biocompatibilité du chitosane se traduit par son hémocompatibilité (antithrombogène) et sa faible antigénicité (Crini et al, 2009).

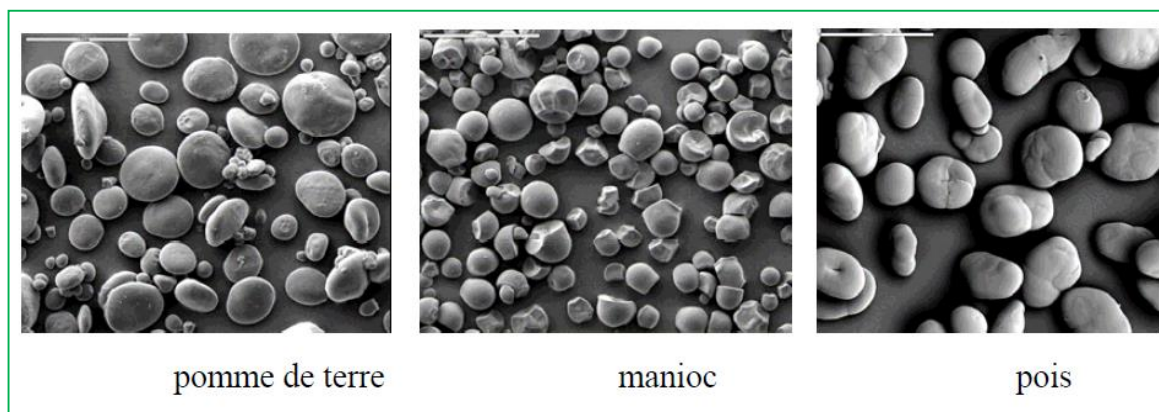
Il trouve de ce fait des applications dans le revêtement d'objets mis en contact avec le sang comme les valves cardiaques (Crini et al, 2009). Les liants ou adhésifs à base de chitosane sont également employés dans le domaine biomédical du fait des propriétés hémostatiques naturelles du chitosane (Shah et Meislin, 2013). Grâce à cela, il est possible d'utiliser un matériau à base de chitosane pour la cicatrisation des plaies de la peau. Cette capacité est liée au fait que le chitosane est un excellent mucoadhésif pouvant adhérer à des tissus durs et mous (Dash et al, 2011). De plus, le chitosane est décrit comme un agent antibactérien et antifongique (Crini et al, 2009). Le chitosane est aussi largement employé dans l'ingénierie tissulaire (Chen et al, 2003 ; Chen et al, 2006 ; Chen et al, 2009b). Le Tableau 13 résume les principales applications du chitosane en tant que liant dans le secteur biomédical.

**Tableau 13 : Exemples d'application du chitosane comme liant dans le domaine biomédical**

<b>Applications</b>	<b>Auteurs</b>
<b>Hémostasie</b> Saignement artériel, fermeture de plaie, étanchéité à l'air du poumon	Berger et al, 2004 ; Garcia et al, 2009 ; Ishihara et al, 2002 ; Klokkevold et al, 1999 ; Masayuki, 2002 ; Peh et al, 2000
<b>Ingénierie tissulaire</b> Ingénierie neuronale, collage des tissus mous et de l'os, fixation des cellules du foie	Chen et al, 2009b ; Chu et al, 2009; Freier et al, 2005 ; Hoffmann et al, 2009 ; Hong et al, 2008 ; Lauto et al, 2007 ; Lauto et al, 2008
<b>Transport de médicaments</b> Administration par voies transdermique et transmucoale de médicaments	Ahn et al, 2001 ; Khor and Lim, 2003 ; Lopez et al, 1998 ; Singh et al, 2012; Thacharodi and Rao, 1996
<b>Activité antibactérienne</b> Chitosane-guar, chitosane-nanoparticule d'argent contre les souches <i>S. aureus</i> et <i>E coli</i>	Rao et al, 2010 ; Sudheesh et al, 2010
<b>Hydrogels</b> Hydrogels bioadhésif	Arteche et al, 2013 ; Hoekstra et al, 1998 ; Lih et al, 2012 ; Nie et al, 2013 ; Ono et al, 2001; Ryu et al, 2014

### 4.6.3. Amidon

La principale source de réserve énergétique chez les végétaux est l'amidon. Ce polymère est extrait de plusieurs sources végétales, notamment des tubercules (pomme de terre, manioc) et des céréales (maïs, blé) (Figure 27) (Boursier, 2005).

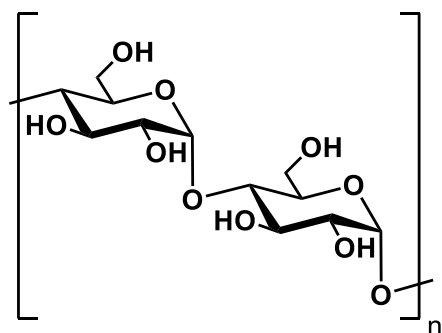


*Figure 27 : Grains de différents amidons observés en microscopie électronique à balayage MEB (grossissement x 280) (Boursier, 2005)*

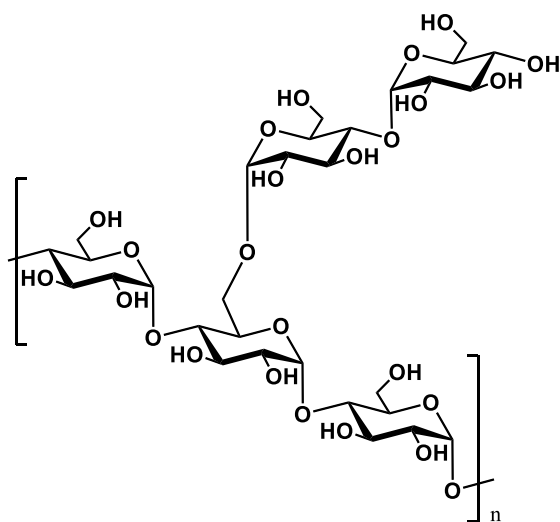
L'amidon est une macromolécule glucidique constituée d'un mélange de deux  $\alpha$ -glucanes : l'amylose (Figure 28) et l'amylopectine (Figure 29). L'amylopectine est le constituant majoritaire du grain d'amidon (70 à 80 %). Il est formé de chaînes glucidiques liées en  $\alpha$ -(1,4) et ramifiées en  $\alpha$ -(1,6) toutes les 12 unités glucidiques environ.

L'amylose constitue une fraction plus mineure du grain d'amidon (20 à 30 %) et a la spécificité de pouvoir complexer des molécules à faible polarité telles que des acides gras, des alcools etc.

Sa conformation et son mode de liaison lui permettent d'adopter des formes hélicoïdales comportant 6 unités de glucose par tour, stabilisées par des liaisons hydrogène intramoléculaires. Les groupements hydrophiles sont orientés vers l'extérieur et les groupements hydrophobes vers l'intérieur, ce qui forme une cavité hydrophobe dans laquelle vont venir se loger les molécules complexées. Les produits à base d'amidon sont tous très hydrophiles.



*Figure 28 : Structure de l'amylose*



*Figure 29 : Structure de l'amylopectine*

Les propriétés physico-chimiques de l'amidon sont très dépendantes de la température et de la présence d'eau. Le casting est une technique qui fait référence au phénomène irréversible de gélatinisation de l'amidon. Il se produit lorsque l'amidon est chauffé en présence d'un excès d'eau au-delà d'une température dite de gélatinisation. Cette température, influencée par des facteurs génétiques et environnementaux (Freeman et al, 1968), est généralement comprise entre 50 et 70 °C. Le chauffage d'une suspension aqueuse d'amidon à une température supérieure à 60 °C, en excès d'eau, provoque le gonflement irréversible du grain d'amidon.

A une température donnée appelée température de gélatinisation, le grain d'amidon perd sa structure semi-cristalline et gonfle très rapidement sur une plage de températures limitées.

A des températures supérieures, au cours du gonflement du grain d'amidon, l'amylose amorphe se solubilise dans le milieu. C'est la phase d'empesage conduisant à l'obtention d'un empois d'amidon. Cet empois est une suspension dans laquelle les grains d'amidons gonflés forment une phase dispersée, et les macromolécules d'amylose solubilisées forment la phase continue. L'augmentation de la fraction volumique des grains d'amidon gonflés provoque une augmentation de la viscosité. Les grains d'amidon de tubercule ont un fort degré de gonflement aboutissant à des empois avec une viscosité apparente importante.

La rétrogradation est le terme qui désigne la réorganisation structurale des empois d'amidon au cours de l'abaissement de la température. Au cours du refroidissement, lorsque la concentration est suffisamment importante ( $>1\%$ ), l'amylose se réorganise et forme un gel opaque non réversible thermiquement. L'amylose gélifie rapidement (Miles et al, 1985), alors que la gélification de l'amylopectine est plus lente et se produit après plusieurs semaines (Ring et al, 1987). La gélification de l'amylopectine est limitée en raison de sa structure branchée. La formation des gels d'amidon s'effectue en deux étapes caractérisées par une transition du type pelote/ hélice au niveau des segments de chaînes polymères puis par une cristallisation par empilement des chaînes (Buléon et al, 1990).

L'amidon a été utilisé dans le collage de bois avec une résine urée-formol, son efficacité a été prouvée à faibles doses ( $1$  à  $10\%$ ) (Cognard, 2006). En plus des propriétés liantes de l'amidon, c'est un produit abondant et peu coûteux ( $0,5\text{ € le kg}$ ) (Buléon, 2009).

Lors de gélatinisation, l'amidon peut être utilisé pour produire un film transparent en l'absence de tout additif, mais ces films ont des propriétés physiques relativement pauvres et qui sont sensibles à l'eau (Choi et Kerr, 2003 ; Kaur et al, 2004 ; Singh et al, 2007). A titre d'exemple, différents films d'amidon de différentes masses moléculaires avaient une contrainte maximale de l'ordre de  $35\text{ MPa}$ , un module d'Young de l'ordre de  $0,9\text{ GPa}$  et un allongement à la rupture entre  $8$  et  $9\%$  selon Lafargue (2007).

Pour obtenir des produits commercialement acceptables, l'amidon doit être modifié chimiquement (éthérification ou hydroxypropylation) ou mélangé avec d'autres matériaux pour améliorer ses propriétés physiques et minimiser sa sensibilité à l'eau. L'amidon peut être réticulé ou mélangé avec d'autres biopolymères ou polymères synthétiques pour améliorer ses propriétés. Certains de ces polymères comprennent la chitine / le chitosane, la pectine et la cellulose (Lazaridou et Biliaderis, 2002 ; Reguant et Rinaudo, 1999). Il est à noter que les esters d'amidon sont utilisés comme adhésifs (Fringant et al, 1996). De plus, l'amidon peut être modifié physiquement par extrusion par exemple (Coativy et al, 2014).

L'amidon extrudé rapporté par Coativy et al (2014) présentait un module d'Young de 32 MPa, une contrainte maximale de 1,5 MPa et un allongement à la rupture de 138 %.

Du fait de ses propriétés adhésives, l'amidon a été utilisé pour le collage du bois (Imam et al, 2001 ; Zhang et al, 2015). Un liant écologique a été développé pour le collage du bois à base d'amidon de maïs réticulé à l'aide de poly (alcool vinylique) (PVOH) et de hexaméthoxyméthylmélamine par Imam et al (1999). L'acide citrique a été utilisé, en tant que catalyseur et le latex comme imperméabilisant. Le liant formulé présentait d'excellentes propriétés mécaniques comparables à la plupart des adhésifs commerciaux de type UF utilisés pour les applications intérieures (contre-plaqué). La viscosité de l'adhésif à 27 % (m/v) était à 7000 mPas, ce qui permet une application facile sur les surfaces de bois à la brosse. La concentration minimale d'agent de réticulation nécessaire pour obtenir de bonnes propriétés mécaniques en contreplaqué était de 15 % (m/m). L'addition de latex à la formulation du liant a contribué à l'amélioration de la résistance à l'eau et à l'amélioration des propriétés physiques des échantillons (Imam et al, 1999).

Le sodium dodécyl sulfate (SDS) a été utilisé pour améliorer les performances des liants à base d'amidon pour le collage du bois (Li et al, 2014). Il a été montré que l'addition de 1,5-2 % de SDS (par rapport au poids sec de l'amidon de base) entraînait une légère diminution de la force d'adhésion (la force de cisaillement du liant à base d'amidon sans SDS était de 6,3 MPa et celle du liant amidon avec 1,5 % de SDS était de 5,7 MPa). Cependant, la stabilité au stockage (durabilité) du liant était significativement améliorée après 30 jours à 25 °C et à 70 % d'humidité relative. En effet, la force de cisaillement du liant à base d'amidon sans SDS était alors de 3,9 MPa, alors que la force de cisaillement de liant à base d'amidon + SDS était de 5 4,9 MPa (Li et al, 2014).

Récemment, une méthode très efficace a été développée pour la préparation de liants à base d'amidon pour le collage du bois en utilisant de l' $H_2O_2$ , un agent de couplage silane et un monomère d'oléfine (Zhang et al, 2015). Les effets des différents paramètres sur la résistance aux cisaillements ont été mesurés à l'état sec et à l'état humide. Les résultats indiquent que les résistances aux cisaillements de la colle à base d'amidon pourraient atteindre 7,88 MPa à l'état sec et 4,09 MPa à l'état humide. L'oxydation réduit la teneur en hydroxyles qu'elle transforme en groupements carbonyles. De plus, la copolymérisation par greffage a amélioré la stabilité thermique de la colle ainsi que sa résistance à l'eau (Zhang et al, 2015).

#### 4.6.4. Alginate

L'alginate ou acide alginique est un polysaccharide produit par certaines algues brunes (Pheophaceae) et bactéries (Coviello et al, 2007). C'est un polyuronide composé d'acide D-mannuronique (M) et d'acide L-guluronique (G) (Figure 30) liés respectivement par une liaison  $\beta$ -(1,4) et  $\alpha$ -(1,4). La proportion de chacun des oses est spécifique de l'espèce, du climat et des conditions de culture. Pour chaque type d'alginate il y a un rapport M/G spécifique qui influence les propriétés du polymère. L'alginate est composé de trois types de fractions. Il possède une fraction riche en acide guluronique appelée bloc G, une fraction riche en acide mannuronique appelée bloc M et une fraction composée de l'alternance de M et G appelée blocs MG ou GM (Gross et Scholdz, 2001).

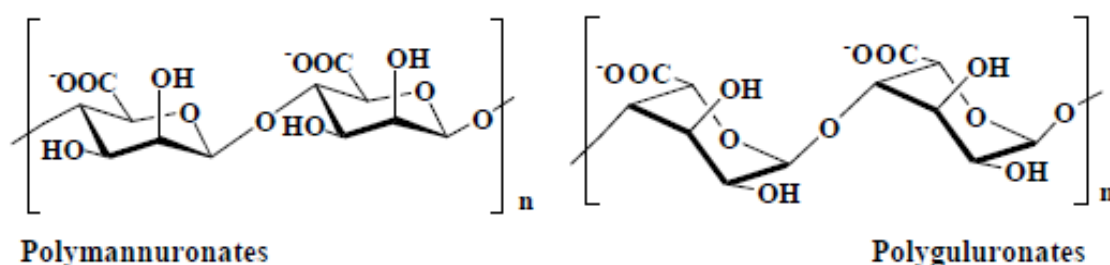


Figure 30 : Structure des alginates

L'alginate précipite en présence d'éthanol et sa solubilité dans l'eau est fonction du contre ion des fonctions carboxyliques. Les sels de sodium, de potassium, d'ammonium et de magnésium sont solubles dans l'eau tandis que l'alginate de calcium et les alginates des autres cations polyvalents sont insolubles. La résistance du gel formé à partir d'alginate est fonction du rapport M/G. Plus le rapport est faible plus le gel est résistant (Braccini et al, 1999). Il y a formation de gel en présence de calcium par empilement des chaînes les unes sur les autres selon le modèle de la boîte à œuf. Cela correspond à la formation de cavités électro négatives dans les blocs G ce qui permet la fixation de du calcium (Vecino et al, 2014).

Les alginates sont utilisés pour leurs propriétés texturantes (gélifiant) mais également pour la production d'emballages alimentaires. Ils sont facilement mis en œuvre en films qui peuvent être réticulés et présenter de bonnes propriétés barrières pour l'oxygène. Ces emballages sont obtenus en plongeant un produit dans une solution d'alginate puis en l'exposant à du chlorure de calcium. Ces gels préservent certains aliments tels que les viandes de la déshydratation (Gross et Scholdz, 2001).



L'emploi de l'alginate seul ou complexé avec d'autres polymères (par exemple avec du chitosane) comme liant /adhésif a été rapporté dans la littérature (Chen et al, 2006 ; Leung et al, 1998 ; Miyazaki et al, 1995 ; Patel et al, 2013c).

Milella et al (2001) ont travaillé sur l'élaboration d'un système de polymères contenant de l'alginate pour une application en ingénierie tissulaire. Dans cette étude, un système constitué d'un acide poly(L-lactide) (PLLA) combiné à un film d'alginate a été développé. Le film d'alginate a été utilisé pour véhiculer des facteurs de croissance afin de favoriser l'ostéogenèse. Le module d'Young de cette membrane PLLA-alginate est estimé à 375 MPa ce qui est du même ordre que pour les membranes commerciales utilisées pour la même application. De plus, ses propriétés mécaniques se conservent très bien pendant 100 jours lorsque la membrane est mise dans un milieu pour la culture cellulaire.

#### 4.6.5. Guar

La gomme de guar est un galactomannane extrait d'une légumineuse (*Cyamopsi tetragonolobus*) et est considérée comme une fibre végétale soluble. Le galactomannane est un polymère linéaire composé d'une chaîne de monomères de type mannose (1-4)- $\beta$ -D-mannopyranose) sur laquelle sont ramifiés des résidus galactoses liés en (1-6) (Figure 31).

Le ratio entre le mannose et le galactose est de 2 pour 1 (ou 33 % de galactose). Ainsi, en moyenne, une unité galactose est ramifiée tous les trois mannoses sur la chaîne (Mao et al, 2012).

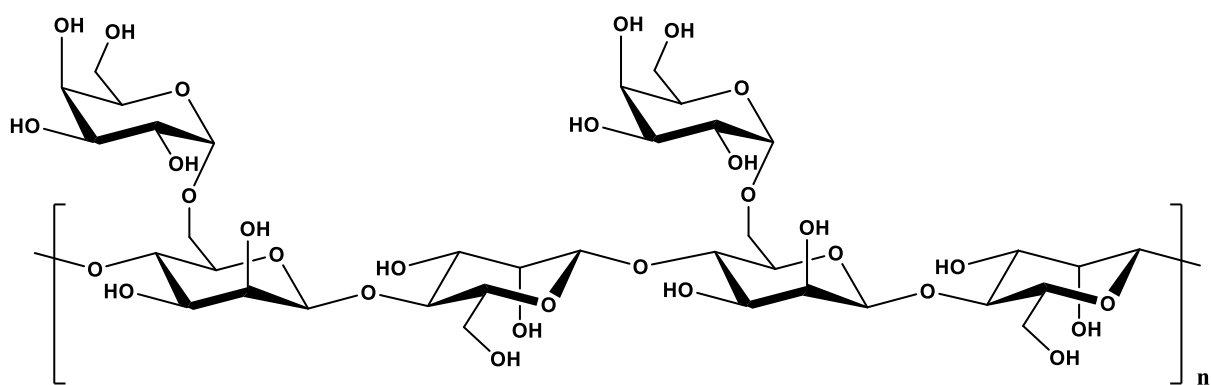


Figure 31 : Structure du guar

Ce polymère a une masse moléculaire comprise entre 50 à 8000 kDa, il est soluble dans l'eau froide et possède la caractéristique de former des solutions très visqueuses même à faible concentration. Cette gomme est un additif alimentaire (E 412) généralement utilisé comme stabilisant dans les émulsions et produits frais (Alexander, 1999 ; Roberts, 2011).

La gomme de guar entre en compétition avec l'amidon pour l'accès à l'eau dans un système amidon-guar. Elle empêche de ce fait la gélatinisation de l'amidon et influence fortement les propriétés rhéologiques des solutions (pâtes ou gels) d'amidon, telles que la viscosité et la viscoélasticité (Nagano et al, 2008; Tester et Sommerville, 2003). Du fait de sa non toxicité et de sa propriété filmogène, le guar peut être employé pour la fabrication de films alimentaires (Rao et al, 2010).

Par ailleurs, la gomme de guar a été employée pour ses propriétés adhésives (Norström et al, 2014 ; Wang et al, 2007). Du guar de masse moléculaire de 220 kDa a été utilisé comme adhésif pour le bois par Norström et al (2014). La viscosité du liant à 6 % (m/v) de guar a été évaluée à 280 Pa.s et son angle de contact à 80 ° en 1 s et 77 ° en 40 s. De plus, à l'état solide, la contrainte maximale du liant en traction a été estimée à 3 MPa. Ce polymère non toxique représente une bonne alternative à l'utilisation des colles synthétiques dans le collage du bois d'autant plus que son coût est relativement faible (0,5-1 € le kg).

## **5. Stratégies de formulation de polysaccharides à propriétés liantes**

### **5.1. Formulation par réticulation covalente**

L'étape de réticulation consiste à créer une structure réticulée grâce à l'utilisation d'agents de pontage qui permettent de relier les chaînes entre elles et de créer ainsi un réseau macromoléculaire tridimensionnel plus ou moins réticulé de façon irréversible (Crini et al, 2009). L'objectif ici est de créer une réticulation covalente entre les chaînes d'un même polysaccharide ou de polysaccharides différents. L'énergie de ce type de réticulation est située entre 150-950 kJ.mol<sup>-1</sup> (Kinlock, 1980).

Le chitosane est le plus souvent réticulé par liaisons covalentes en présence d'aldéhyde, tels que le formol, le glyoxal et le glutaraldéhyde en milieu acide ou basique. La réaction régissant la réticulation consiste à former une base de Schiff (imine) (Guo, 1998) (Figure 32).

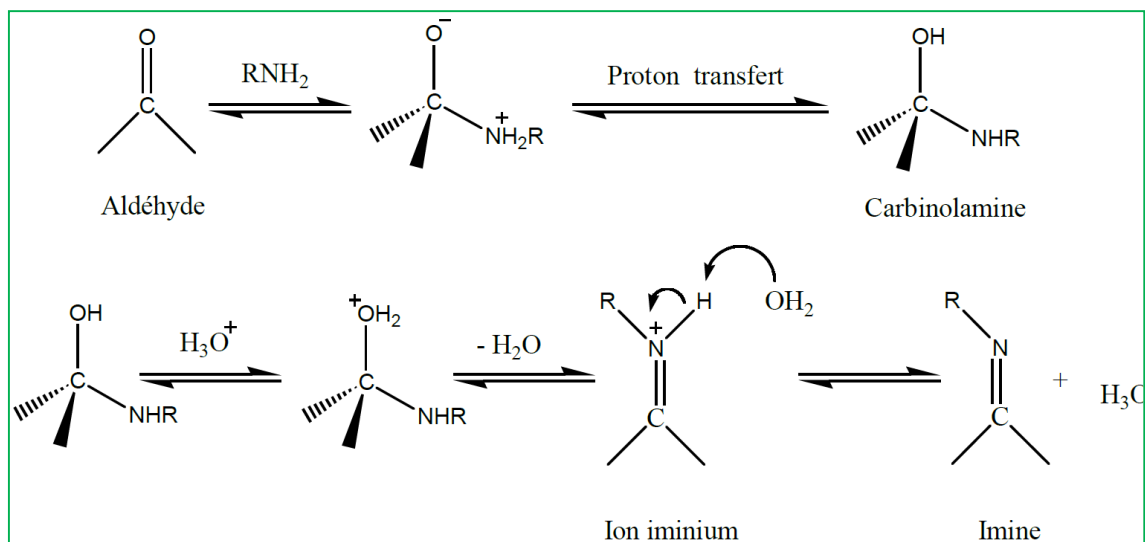


Figure 32 : Formation de la base de Schiff (Guo, 1998)

Le Glutaraldehyde (GTA) est l'agent réticulant le plus étudié. Il est synthétique, disponible et peu coûteux (Bigi et al, 2001 ; Sung et al, 1999). La réaction consiste en une condensation entre l'aldéhyde et un groupement amine primaire du chitosane en présence d'hydrogène labile (Figure 33).

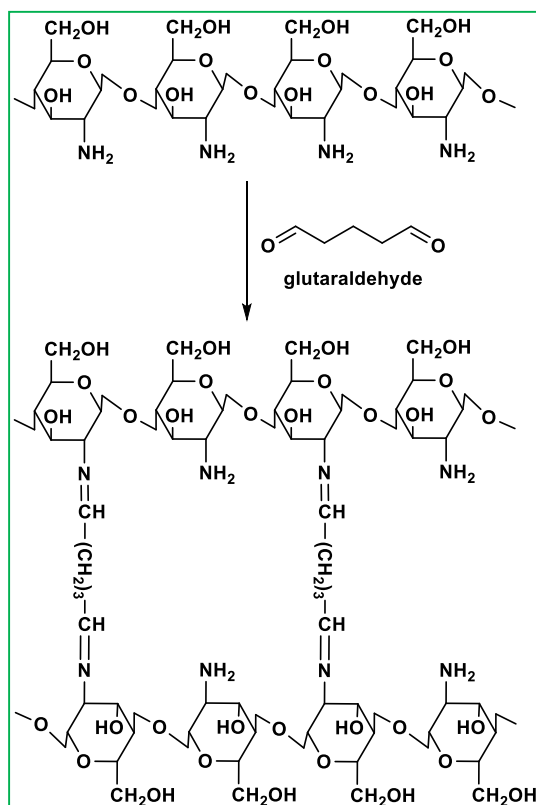


Figure 33: Mécanisme de réticulation du chitosane par le glutaraldehyde (GTA)

Cependant le GTA est toxique. De plus, Patel et al (2013c) ont montré que l'utilisation du GTA (à 0,010 % m/v) dans la formulation du liant à base de chitosane à 4 % (m/v) était triviale sur ses propriétés mécaniques, notamment sur sa résistance aux cisaillements. Cette dernière a été évaluée à 21 MPa sur la formulation chitosane-GTA sur un substrat en aluminium, alors que le chitosane seul avait une résistance aux cisaillements de 28 MPa.

Aujourd'hui, des alternatives naturelles au GTA sont étudiées telles que l'utilisation de la génipine (Bigi et al, 2002 ; Chen et al, 2009b ; Mi et al, 2003 ; Muzzarelli, 2009), de l'acide hydroxycinnamique (Rice-Evans et al, 1996), de l'acide citrique (Reddy et Yang, 2010), et des acides férulique et tannique (Cao et al, 2007).

Récemment, et dans le but d'obtenir un bioadhésif, du chitosane a été modifié par thiolation puis par réticulation *in situ* par un polypeptide (Nie et al, 2013). Cet agent de réticulation a été obtenu par l'introduction de groupements maléimide sur les  $\varepsilon$ -polylysines. L'adhésif a montré une résistance à l'adhérence (100 kPa) quatre fois plus élevée qu'une colle commerciale à base de fibrine (20 kPa).

La Génipine est un des aglycones geniposide de *Gardenia jasminoides* obtenu par hydrolyse enzymatique (Figure 34) (Croisier et Jérôme, 2013). Cet agent de réticulation n'est pas toxique et a une bonne biocompatibilité (Yang et al, 2011 ; Croisier et Jérôme, 2013). Deux moles de chitosane sont généralement réticulées par une mole de génipine. Cependant, la réticulation à l'aide de la génipine est plus faible comparée au GTA selon Bigi et al (2002) et Muzzarelli (2009).

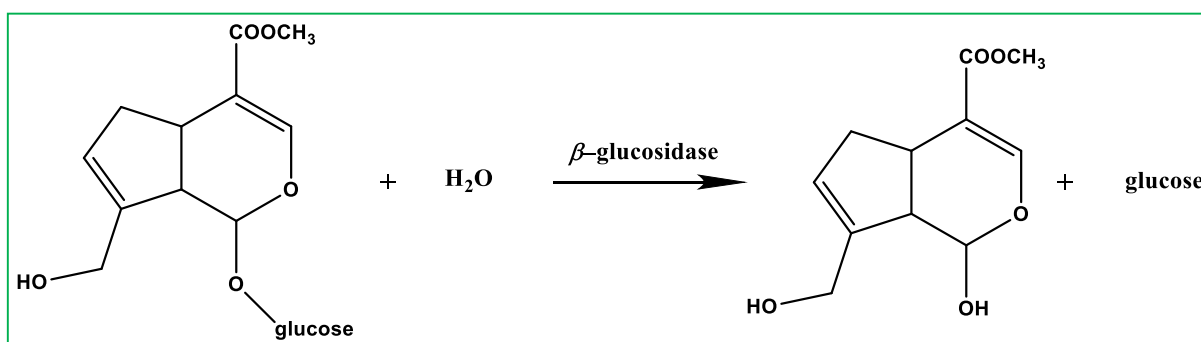
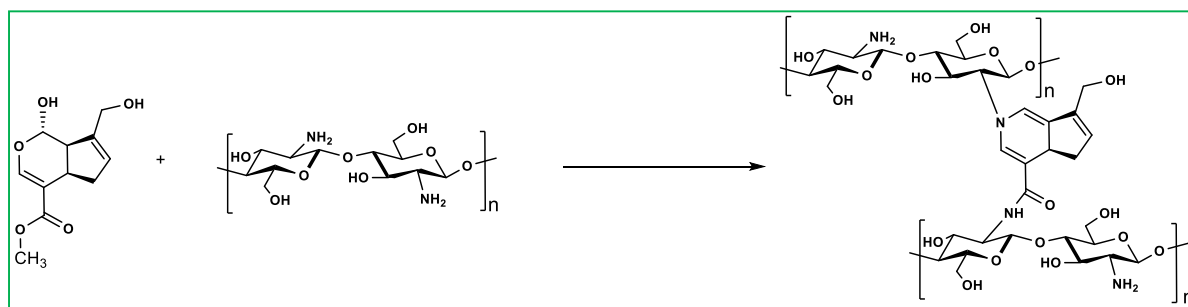


Figure 34 : Hydrolyse de geniposide par  $\beta$ -glucosidase (Yang et al, 2011)

Plusieurs résultats s'accordent à dire que la réticulation du chitosane en présence de la génipine peut se faire soit par une première réaction rapide suivie d'une réaction lente, ou par les deux réactions simultanément.

La première réaction consiste en une attaque nucléophile (sur l'atome de carbone oléfinique en position C-3 de l'aglycone deoxyloganine) de la génipine par le groupement amine primaire du chitosane, incitant ainsi son cycle aromatique à s'ouvrir (cycle dihydropyrane) pour former un groupement aldéhyde intermédiaire (Hamdine et Heuzey, 2009 ; Mi et al, 2003 ; Muzarelli, 2009). Ce composé peut s'associer en dimères, trimères ou tétramères de génipine et former des ponts qui lieront les chaînes macromoléculaires du chitosane.

En d'autres termes, la génipine agit comme un dialdéhyde et ses produits de condensation sont beaucoup plus stables par rapport au glutaraldéhyde (Muzzarelli, 2009). Ce mécanisme de réticulation est illustré au niveau de la Figure 35.



**Figure 35 : Mécanisme de réticulation du chitosane par la Génipine (Muzzarelli, 2009)**

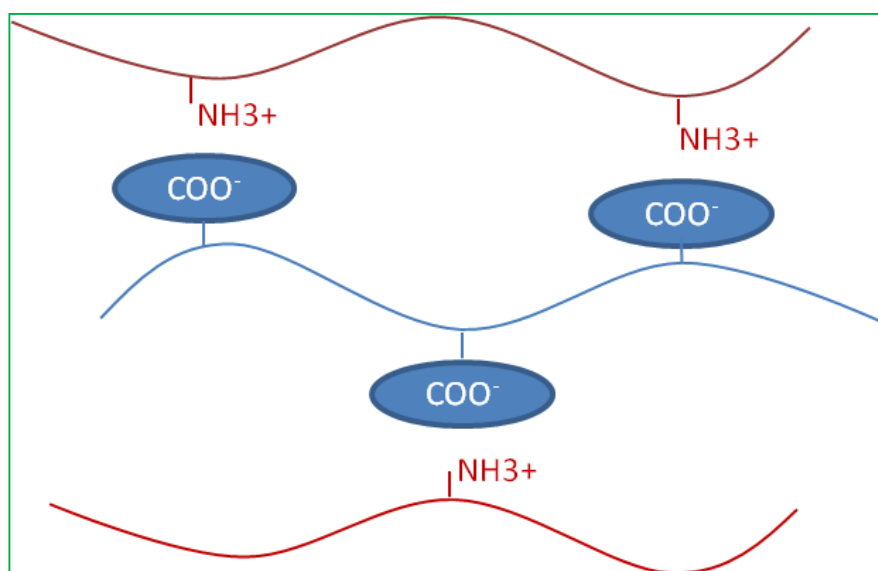
La deuxième réaction consiste en une substitution nucléophile du groupement ester sur la chaîne de la génipine pour produire de l'éthanol et former un amide secondaire avec le glucosamine du chitosane. Ainsi les chaînes de chitosane finissent par se lier entre-elles et constituer un réseau tridimensionnel (Hamdine et Heuzey, 2009).

La réticulation covalente qui survient entre la génipine et le chitosane augmente fortement les propriétés mécaniques des films de chitosane (Muzzarelli, 2009). Chen et al (2009b) ont élaboré une prothèse à base de chitosane réticulé avec de la génipine. Ils ont clairement montré dans leur étude que la résistance à la compression de cette prothèse augmentait en fonction du degré de réticulation. En effet, la résistance à la compression est passée de 681 mN pour un degré de réticulation de 54 % à 1240 mN pour un degré de réticulation de 94 %. Il est à noter que cette prothèse présentait des propriétés mécaniques supérieures à la prothèse métallique de référence (témoin).

De plus, les essais *in vitro* sur des lapins ont révélé une grande tolérance du corps à cette nouvelle prothèse. Aucun signe de thrombose n'est apparu après 3 mois d'essais et les cellules épithéliales de la paroi du vaisseau implanté étaient intactes (Chen et al, 2009b).

## 5.2. Formulation par réticulation ionique

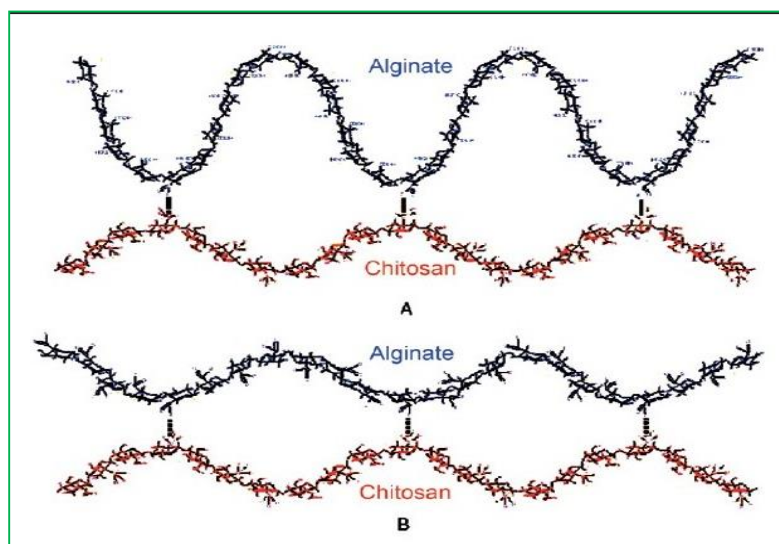
Cette réticulation consiste en l'interaction d'un biopolymère avec un composé de charge opposée pour un même pH (Figure 36). Il y a apparition de liaisons non-covalentes pouvant augmenter les propriétés liantes (ex : protéines végétales ou animales, détergents cationiques ou polysaccharides cationiques et composés anioniques tel que l'acide citrique). L'énergie de ce type de réticulation est située entre 400-800 kJ.mol<sup>-1</sup> (Kinlock, 1980).



**Figure 36 : Représentation schématique de la réticulation ionique**

Les complexes polyélectrolytes (CPE) sont des gels formés par des attractions électrostatiques entre deux polyélectrolytes de charges opposées, mélangés en solution aqueuse (Michaels et Miekka, 1961). Les CPE sont connus pour présenter des propriétés physiques et chimiques uniques. Les interactions électrostatiques au sein du CPE forment des gels considérablement plus forts que la plupart des autres types de liaisons de faible énergie. Dans la dernière décennie, il y a eu un intérêt croissant pour l'utilisation des CPE. C'est le cas des gels formés par interaction du chitosane (polycation) avec des polyanions comme le xanthane, l'alginate ou le tripolyphosphate (Mi et al, 2003) dans le cadre de la mise en œuvre d'agents d'encapsulation dans des systèmes immobilisés (Argin-Soysala et al, 2009 ; Gupta et Kumar, 2000 ; Magnin et al, 2004). Les gels obtenus par coacervation ont montré un réseau homogène, poreux avec des structures fibrillaires (Argin Soysal et al, 2009).

Différents travaux soulignent l'intérêt de mélanger le chitosane et l'alginate (Figure 37) dans le but d'augmenter certaines propriétés recherchées dans le domaine des matériaux/biomatériaux (Chen et al, 2006 ; Hamdine et Heuzey, 2009 ; Kamalian et al, 2014 ; Mi et al, 2002 ; Mi et al, 2003 ; Yan et al, 2001).



**Figure 37 : Représentation schématique de la réticulation entre le chitosane et l'alginate**

Chen et al (2006) ont élaboré des membranes de chitosane avec différentes concentrations en alginate pour une application en ingénierie tissulaire. Ils ont montré, dans leur étude, que l'incorporation d'alginate (150 kDa) à 0,05 % et 0,1 % (m/v) dans une formulation à base de chitosane (300 kDa et *DD* de 83 %) à 2 % (m/v) dans 1 % d'acide acétique (v/v) avait renforcé les propriétés mécaniques des membranes via des interactions ioniques entre le chitosane et l'alginate. En effet, la membrane de chitosane avait un module d'Young de 19,4 MPa et une contrainte maximale de 197,5 Pa, alors que les membranes de chitosane-alginate avaient un module d'Young entre 21 et 27 MPa et une contrainte maximale située entre 207 et 248 Pa.

Cependant, l'étude menée par Patel et al (2013c), dans l'optique de formuler un liant à base de chitosane et d'alginate, a révélé que l'incorporation de l'alginate au chitosane avait provoqué une diminution des forces d'adhésion sur un support en aluminium. La force d'adhésion du chitosane était de 24 MPa alors que celle du liant chitosane-alginate (rapport massique de 4 : 4) était de 5 MPa. Des résultats similaires (baisse de la force d'adhésion de 24 à 1 MPa) ont été obtenus lors de l'incorporation de carraghénanes (polysaccharide anionique) dans la formulation du chitosane (Patel et al, 2013c).

Le mélange chitosane-alginate trouve beaucoup d'applications dans le domaine pharmaceutique. A titre d'exemple, l'étude de Li et al (2008) sur la préparation de nanoparticules (de 20 à 50 nm) avec un mélange chitosane-alginate, a été menée pour créer un système de transport d'un agent thérapeutique (nifédipine). Un autre exemple a été récemment rapporté dans l'étude de Kamalian et al (2014) sur la formation de capsules à base d'alginate et de chitosane pour le transport de probiotiques. Les résultats ont indiqué que l'utilisation d'alginate à 4,4 % m/v avec du chitosane à 0,5 % m/v entraîne une meilleure viabilité du probiotique dans un fluide gastrique simulé (FGS) (Kamalian et al, 2014).

Yan et al (2001) ont préparé des films de chitosane-alginate à partir de différentes masses moléculaires de chitosane. Ils soulignent dans leur étude que les films obtenus présentaient des propriétés physiques différentes, ce qui suggère des degrés variables de liaison interchaînes. Le chitosane de faible masse moléculaire ( $M_w$  de  $1,30 \times 10^5$  Da), semble plus interagir avec l'alginate de sodium ( $M_w$  de  $1 \times 10^5$  Da) que les chitosanes présentant des masses moléculaires élevées ( $5,5 \times 10^5 \leq M_w \leq 10 \times 10^5$  Da).

### 5.3. Plastification

Les plastifiants sont des additifs utilisés pour améliorer la flexibilité ou la plasticité des polymères (Figure 38) (Suyatma, 2006). Occasionnellement ils sont utilisés pour faciliter le processus de la mise en forme d'un polymère.

De nombreux polysaccharides natifs tels que l'amidon peuvent être facilement mis en œuvre par plastification en présence d'une faible quantité d'eau. Les polysaccharides thermoplastiques sont obtenus avec des plastifiants non volatils tels que le glycérol qui a de nombreux avantages (prix, caractère biodégradable et origine renouvelable) (Patel et al, 2013c).

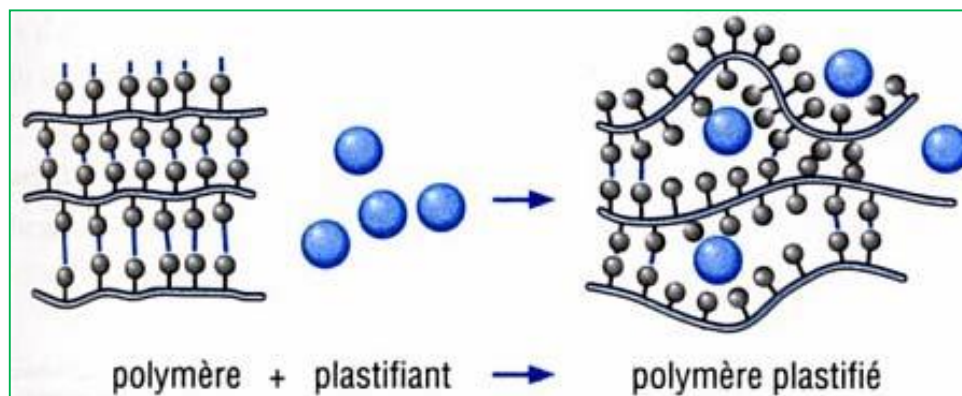


Figure 38 : Schéma du mécanisme de plastification à l'échelle moléculaire



Concernant les polysaccharides, le meilleur agent plastifiant est l'eau qui interagit en s'intercalant entre les fonctions hydroxyles des sucres. Cependant, ce composé est éliminé lors de la mise en œuvre du biomatériau par séchage.

Les plastifiants sont des additifs utilisés pour augmenter l'élasticité des polymères et leur donner une plus grande résistance aux contraintes mécaniques (Suyatma et al, 2005 ; Vieira et al, 2011). Les principaux plastifiants décrits dans la littérature sont le polyéthylène-glycol (PEG) (Alexeev et al, 2000 ; Suyatma, 2006), le glycérol (Butler et al, 1996, Patel et al, 2013c) et le sorbitol (Arvanitoyannis et al, 1997).

La plastification est un paramètre essentiel de la mise en forme des biomatériaux et des matériaux biosourcés à qui elle confère une plus grande élasticité et de ce fait une plus grande résistance aux contraintes mécaniques. Le plastifiant, généralement de faible masse molaire, augmente la mobilité des chaînes macromoléculaires en accroissant le volume libre et en diminuant la viscosité à l'état fondu (Vieira et al, 2011). La mobilité accrue se traduit notamment par une diminution de la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) du polymère, ainsi que par une diminution de sa température de fusion ( $T_f$ ). Plusieurs théories (lubrification, gels et volume libre) ont été proposées pour expliquer les mécanismes de l'action des plastifiants (Verrier, 2005 ; Di Gioia et Guilbert, 1999).

La Théorie de la lubrification postule que le plastifiant, par insertion entre deux chaînes de polymère, réduit les interactions intermoléculaires.

La théorie de gels postule que la rigidité d'un polymère provient d'une structure tridimensionnelle. Le plastifiant brise un certain nombre d'interactions intermoléculaires en masquant les centres de forces attractives et en solvatant les chaînes de polymères en ces points (Suyatma, 2006).

La théorie du volume libre explique que le volume d'un cristal réel inclut des "trous" permettant des mouvements limités des éléments de la structure maillée. La plastification consiste alors à augmenter le volume libre en agissant sur différents paramètres :

- augmenter le nombre de chaînes, donc de groupes terminaux (diminution de la masse moléculaire) ;
- augmenter le nombre ou la longueur des chaînes latérales par réaction chimique avec le plastifiant (plastification interne) ;
- faciliter les mouvements des chaînes principales en introduisant chimiquement dans ces chaînes des segments de faible empêchement stérique, donc de grande mobilité (plastification interne) ;

- insérer entre les chaînes un composé ayant une bonne affinité pour le polymère et de relativement faible masse molaire (plastification externe). Cette théorie explique l'abaissement de la température de transition vitreuse d'un polymère lors de l'addition d'un plastifiant (Suyatma, 2006).

Dans le cas du chitosane, certains auteurs ont démontré l'efficacité de quelques plastifiants pour augmenter l'élasticité du polymère, notamment dans la fabrication de film d'emballage à base de chitosane (Leceta et al, 2013a). Grâce à ses propriétés filmogènes et à son caractère antimicrobien, le chitosane est un matériau potentiel pour la fabrication de films d'emballage alimentaire. Cependant, les films de chitosane sont cassants et ont besoin d'être plastifiés pour réduire les forces de frottement entre les chaînes du polymère dans le but d'améliorer les propriétés mécaniques lors de contraintes (Leceta et al, 2013a). Les principaux plastifiants utilisés sur le chitosane et décrits dans la littérature sont : le polyéthylèneglycol (PEG) (Alexeev et al, 2000; Zhang et al, 2002; Kolhe et Kannan, 2003 ; Caner et al, 1998), le glycérol (Butler et al, 1996 ; Patel et al, 2013c), le sorbitol (Arvanitoyannis et al, 1997) et le saccharose (Arvanitoyannis et al, 1997).

Patel et al (2013c) ont souligné les effets positifs sur les propriétés adhésives et mécaniques de liants à base de chitosane après ajout de glycérol dans la formulation. En effet, ces auteurs ont obtenu des valeurs plus élevées de résistance aux cisaillements lorsque le liant était additionné de glycérol (40,8 MPa contre 19,2 MPa sans glycérol).

Cependant, d'autres études révèlent une perte des propriétés mécaniques de films à base de chitosane en présence de plastifiant. Ainsi l'étude réalisée par Arvanitoyannis et al (1997) montre que les propriétés mécaniques de films de chitosane et poly(alcool vinylique) (PVA) ont été modifiées avec l'ajout du sorbitol.

La contrainte maximale à la rupture est ainsi passée de 58 MPa à 10 MPa avec l'addition, respectivement, de 5 % et 30 % de sorbitol. Le module d'Young a également diminué de 305 MPa à 60 MPa avec ces deux concentrations de plastifiant. Quant à l'allongement à la rupture, il a augmenté de 26 à 75 % avec 5 % et 30 % (v/v) de sorbitol, respectivement (Arvanitoyannis et al, 1997).

Des propriétés mécaniques similaires ont été obtenues avec l'ajout de saccharose (aux mêmes concentrations) dans la composition de films chitosane-PVA (Arvanitoyannis et al, 1997). Il est important de noter que les propriétés thermiques ont également été modifiées par l'addition de plastifiants. Ainsi, les  $T_g$  et  $T_f$  du film chitosane-PVA (ratio massique 1 : 1) et sorbitol (à 5 % v/v) étaient de 59, 3 °C et de 198,3 °C, respectivement, alors que le film

obtenu avec une solution contenant le même ratio massique en chitosane-PVA (1 : 1) et 10 % (v/v) de sorbitol avait une  $T_g$  de 31,5 °C et une  $T_f$  de 160,9 °C. Ces valeurs ont chuté jusqu'à - 41,4 °C ( $T_g$ ) et 53,4 °C ( $T_f$ ) sur des films préparés avec 30 % (v/v) de sorbitol (Arvanitoyannis et al, 1997).

Par ailleurs, Butler et al (1996) ont rapporté que l'élasticité des films de chitosane plastifiés avec du glycérol diminuait après 12 semaines de stockage, alors que Caner et al (1998) ont rapporté que les films de chitosane plastifiés avec du PEG sont stables jusqu'à 9 semaines.

De ce fait, il est nécessaire de déterminer les taux de plastifiants et la stabilité pendant l'utilisation ou le stockage afin de connaître l'efficacité d'un plastifiant (Suyatma, 2006).

#### **5.4. Formulation par synergie**

La formulation par synergie consiste à regrouper différents essais de formulations dans l'optique de trouver la meilleure synergie par rapport à une performance visée.

Ces synergies peuvent être le siège à la fois de plusieurs interactions de faibles énergies (forces électrostatiques, forces de van der Waals, interactions hydrophobes, liaisons hydrogènes) et/ou de fortes énergies (liaisons covalentes, greffages de groupements fonctionnels).

Parce que le processus de complexation est coopératif et stable, les complexes interpolymères peuvent se former, même si l'énergie d'interaction est relativement faible. Dans le même temps, la formation de complexes peut fortement affecter la solubilité, la rhéologie, la conductivité et la turbidité des solutions de polymère. A titre d'exemple, la gomme de guar a des interactions synergétiques avec d'autres polysaccharides comme les carraghénanes et la gomme de xanthane.

De plus, le guar est souvent complexé à l'amidon dans des applications alimentaires car le guar entre en compétition avec l'amidon pour l'accessibilité à l'eau et permet donc d'éviter sa gélatinisation (Roberts, 2011).

Il est à noter que les propriétés mécaniques, la perméabilité et la conductivité des systèmes de polymères peuvent être fortement affectées par la complexation (Nita et al, 2010).

Ibrahim et al (2013) ont testé des formulations regroupant à la fois les lignines, du chitosane et des protéines de soja pour l'obtention d'un adhésif respectueux de l'environnement et techniquement compétitif pour le collage du bois. Les essais menés par Patel et al (2013c) dans le but d'obtenir un liant avec des propriétés adhésives optimales sur l'aluminium ont révélé certaines synergies sur les résistances du liant aux cisaillements. En effet, après avoir

testé différentes formulations à base de chitosane, de plastifiant (glycérol), d'agent réticulant (GTA) et de polysaccharides anioniques (alginate, carraghénane), les auteurs ont obtenu des propriétés adhésives optimales en formulant le chitosane (7 % m/v) avec du glycérol (1 % v/v).

On peut également citer les travaux rapportés par Arvanitoyannis et al (1997) qui après avoir testé également plusieurs formulations, ont obtenu une bonne synergie mécanique sur des films préparés à partir de chitosane-poly(alcool vinylique) (ratio massique 1 : 1) et saccharose (à hauteur de 5 % v/v). En effet, le module d'Young, la contrainte maximale et l'allongement à la rupture des films étaient optimaux à hauteur de 346 MPa, 64 MPa et 25 %, respectivement.

Mi et al (2002) ont développé des billes à base d'alginate et de chitosane réticulé à la génipine. Ces billes ont été préparées en faisant tremper le chitosane dans une solution contenant à la fois de l'alginate et de la génipine.

La gélification des gouttelettes de chitosane dépendait de l'effet synergétique de la complexation chitosane-alginate (réticulation ionique) et de la réticulation covalente du chitosane par la génipine. Selon les auteurs, la complexation chitosane-alginate a dominé la formation de la membrane extérieure des billes, alors que la réticulation du chitosane par la génipine a dominé le durcissement du noyau des billes.

Le taux de gonflement des billes diminuait à mesure que le pH et/ou la concentration en alginate dans la solution gélifiante diminuaient. L'analyse de cytotoxicité de ces billes sur des fibroblastes (après 32 h de culture) a suggéré que les perles d'alginate-chitosane réticulées par la génipine avaient une bonne biocompatibilité (Mi et al, 2002).

## Chapitre 2 : Matériels et Méthodes

### 1. Matières premières

#### 1.1. Origines et caractéristiques des polysaccharides utilisés

Les liants utilisés dans ce travail sont des solutions de polysaccharide auxquelles ont été parfois ajoutés extemporanément un plastifiant (glycérol - Acros Organics, 99 %) et/ou un agent réticulant (génipine - Sigma Aldrich, N° G4796). Lorsqu'elle est utilisée, la génipine est préalablement solubilisée dans de l'éthanol absolu (Sigma Aldrich, N°32221, 99,8 %) à 0,25 % (m/v) afin de constituer une solution mère.

Les polysaccharides testés sont du chitosane désacétylé à 90 % (France Chitine, N° 342), de l'amidon de maïs (Sigma Aldrich, N° S4126), de l'alginate de sodium (Sigma Aldrich, N° 180947), et du guar (C.E. Roeper, GmbH, N° 166).

#### 1.1.1. Préparation de liants à base de chitosane

Les solutions de chitosane de concentrations comprises entre 0,1 et 9 % (m/v) sont obtenues en solubilisant le chitosane à température ambiante (20 °C) et sous agitation dans des solutions d'acide acétique (Sigma Aldrich, N° 33209) de concentrations comprises entre 0,01 et 0,48 M (0,1 à 3 % v/v) (Tableau 14). Certaines solutions de chitosane ont été supplémentées avec du glycérol à hauteur de 2 % (v/v) ou de la génipine avec des ratios massiques génipine/chitosane de  $14 \times 10^{-4}$ ;  $18,9 \times 10^{-4}$ ;  $28,5 \times 10^{-4}$ ;  $38,1 \times 10^{-4}$ ;  $56,8 \times 10^{-4}$ ;  $105 \times 10^{-4}$  et  $114,6 \times 10^{-4}$  % (m/m).

*Tableau 14 : Concentrations en acide acétique utilisées pour la préparation de solutions de chitosane*

Solutions de chitosane % (m/v)	Concentration en acide acétique % (v/v)
0,1-1	0,1 (0,01 M)
1,5-3	0,5 (0,08 M)
4-5	1 (0,16 M)
6-8	2 (0,32 M)
9	3 (0,48 M)

### 1.1.2. Préparation des films à base de chitosane

La préparation de films de chitosane a été réalisée à partir de solutions de chitosane de concentrations comprises entre 4 et 9 % (m/v) préalablement dégazées par centrifugation pendant 30 min à 12 000 g à 10 °C.

Une fois centrifugés, des volumes de solutions compris entre 200 et 300 mL sont déposés dans des moules rectangulaires en polypropylène (90 mm x 90 mm x 40 mm) (Figure 39) recouverts avec un couvercle et séchés à l'étuve à 40 °C pendant 12 h.

Le couvercle permet d'éliminer les bulles d'air emprisonnées dans la solution. Après 12 h d'incubation, les couvercles sont enlevés et les échantillons finissent de sécher pendant 60 h à 40 °C. Les films obtenus sont usinés pour obtenir les formes souhaitées.



*Figure 39 : Moule en polypropylène utilisé pour la préparation de films de chitosane*

Les disques de chitosane (Figure 40) sont produits à l'aide d'emportes pièces (de 40 mm et 20 mm de diamètre) et de papier de verre (n° de grain 220) pour arrondir et lisser les angles. Les films de type parallélépipède (Figure 40) sont obtenus par découpe à l'aide de ciseaux légèrement humidifiés.

Une fois usinés, les échantillons sont remis à l'étuve et sont compressés à l'aide de poids pendant 1 h à 40 °C afin de faire évaporer l'humidité résiduelle et conserver une forme plane. Les dimensions des films de chitosane obtenus sont mesurées à l'aide d'un pied à coulisse (Electronic Digital Caliper).

Les films obtenus à partir de solutions de chitosane à 4% (m/v) sont appelés films *A* et les films obtenus à partir de solutions de chitosane à 9 % (m/v) sont appelés films *B*. Ils sont

conservés à l'abri de l'humidité et de la lumière dans des boîtes en plastiques fermées hermétiquement avant chaque analyse.

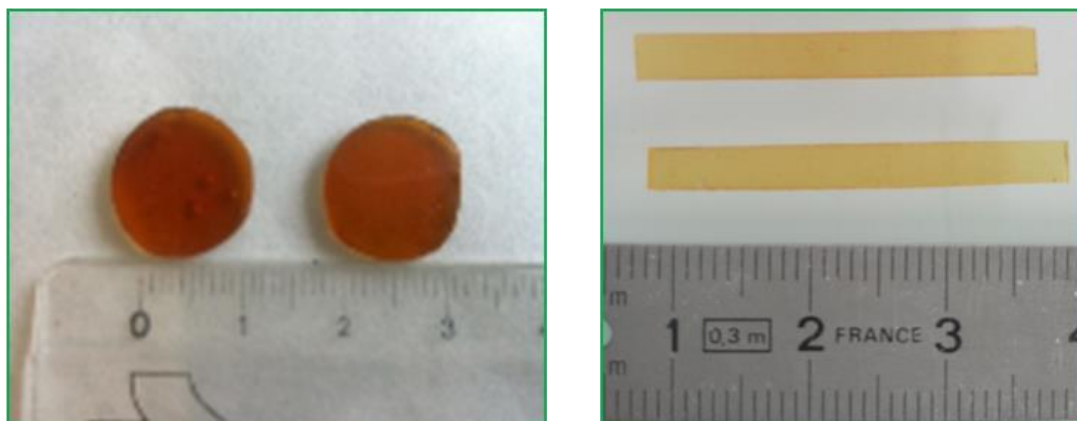
Les différentes formes de films de chitosane préparées durant cette étude peuvent être résumées comme suit :

**Les disques de type A et B (diamètre x épaisseur) :**

- 15 mm x 0,9 mm ;
- 32 mm x 0,9 mm ;
- 32 mm x 2 mm.

**Les parallélépipèdes de type A et B (longueur x largeur x épaisseur) :**

- 30 mm x 5 mm x 0,9 mm ;
- 30 mm x 3 mm x 2 mm.



*Figure 40 : Différentes formes de films de chitosane usinés*

**1.1.3. Préparation de liants à base d'amidon**

Les solutions d'amidon de maïs de concentrations comprises entre 2 et 6 % (m/v) sont obtenues par solubilisation de l'amidon dans de l'eau milli-Q (Millipore Milli-Q®, Biocel) sous agitation à 90 °C pendant 15 min. Les solutions sont refroidies pendant 2 h à température ambiante (20 °C) avant leur utilisation.

**1.1.4. Préparation de liants à base d'alginate**

Les solutions d'alginate de sodium de concentrations comprises entre 2 et 6 % (m/v) sont obtenues par solubilisation de l'alginate dans de l'eau milli-Q (Millipore Milli-Q® Biocel) sous agitation et à température ambiante (20 °C) pendant 2 h.

### **1.1.5. Préparation de liants à base de guar**

Les solutions liantes à base de guar de concentrations comprises entre 2 et 6 % (m/v), sont préparées par solubilisation du guar dans de l'eau milli-Q (Millipore Milli-Q®, Biocel) sous agitation pendant 2 h et à température ambiante (20 °C).

### **1.1.6. Préparation de liants formulés**

Dans l'optique de développer des composites isolants biosourcés, différentes formulations de polymères ont été testées. Le terme "liant" est employé pour définir toute solution de polysaccharide utilisée pour ses propriétés adhésives.

La préparation d'une formulation contenant plusieurs polymères implique un protocole de mélange précis :

Vingt-cinq mL de solution mère de polysaccharide neutre (amidon et guar) pour des concentrations finales comprises entre 2 et 6 % (m/v) sont tout d'abord préparées. Un volume de 12,5 mL de solution mère d'alginate est ajouté sous agitation pour une concentration finale comprise entre 2 et 6 % (m/v). Enfin, des volumes adéquats de solutions mères de génipine et de chitosane sont mélangés à la solution obtenue avec pour objectif l'obtention d'une solution finale de 50 mL avec une concentration finale de chitosane comprise entre 1 et 5 % (m/v) et un ratio génipine/chitosane (m/m) compris entre  $14 \times 10^{-4}$  et  $114,6 \times 10^{-4}$  %.

## **1.2. Origine et préparation du renfort à base de broyats de tiges de tournesol**

### **1.2.1. Origine**

Les tiges de tournesol de variété LG5474 ont été récoltées en Auvergne en 2010 (Perrier, France) et sont issues de culture réalisées pour la société Limagrain. Elles ont été conservées à température ambiante (20 °C) et à l'abri de la lumière avant leur utilisation.

### **1.2.2. Broyage et tamisage des tiges de tournesol**

Le broyage des tiges de tournesol est effectué à l'aide d'un broyeur à couteaux de type SM 300 (Retsch, Allemagne) équipé d'un tamis de maille de 20 mm. La vitesse de rotation des couteaux appliquée est de  $1000 \text{ tr.min}^{-1}$ .

Les particules obtenues sont tamisées pour l'obtention de différentes granulométries entre 1 et 6,3 mm (Figure 41). Le tamisage est effectué par une tamiseuse Controlab, grâce à un mouvement vibratoire de l'embase assurant un déplacement tridimensionnel de l'échantillon sur toute la surface des tamis de tailles de mailles égales à 6,3 mm ; 5 mm ; 3,2 mm ; 2 mm ; 1,6 mm et 1 mm.





*Figure 41 : Broyats de tiges de tournesol de granulométrie comprise entre 3 et 5 mm*

## **2. Préparation des composites biosourcés**

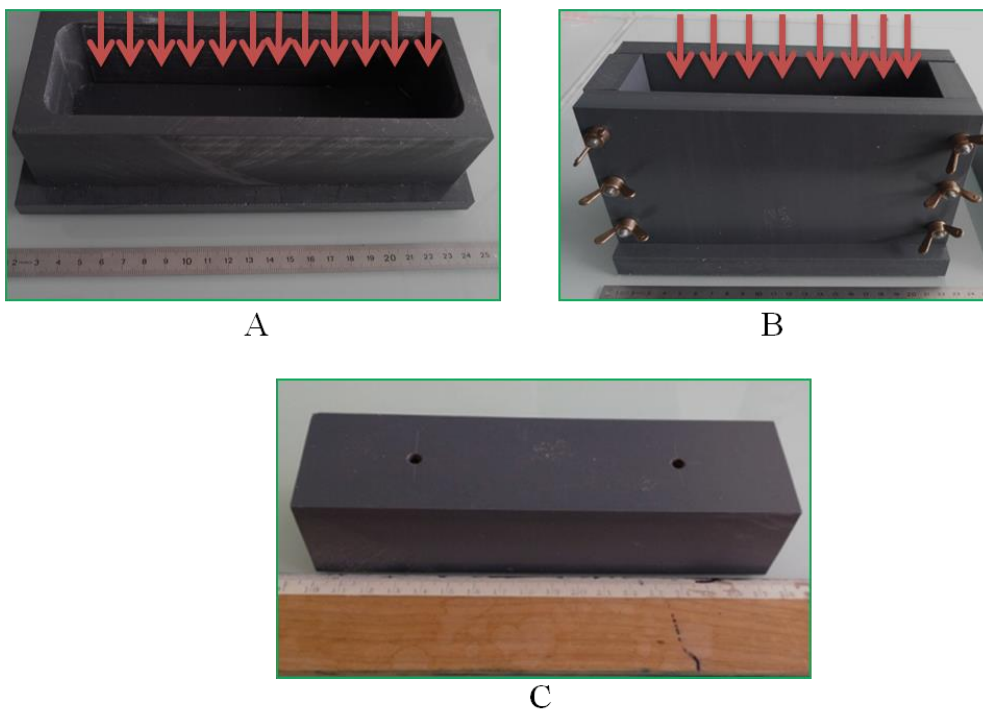
### **2.1. Préparation des composites "liant/broyats de tiges de tournesol"**

Dans la suite de ce manuscrit le terme " composite " sera utilisé pour désigner le produit obtenu suite au mélange liant/renfort. Les broyats de tiges de tournesol représentent la partie " renfort ".

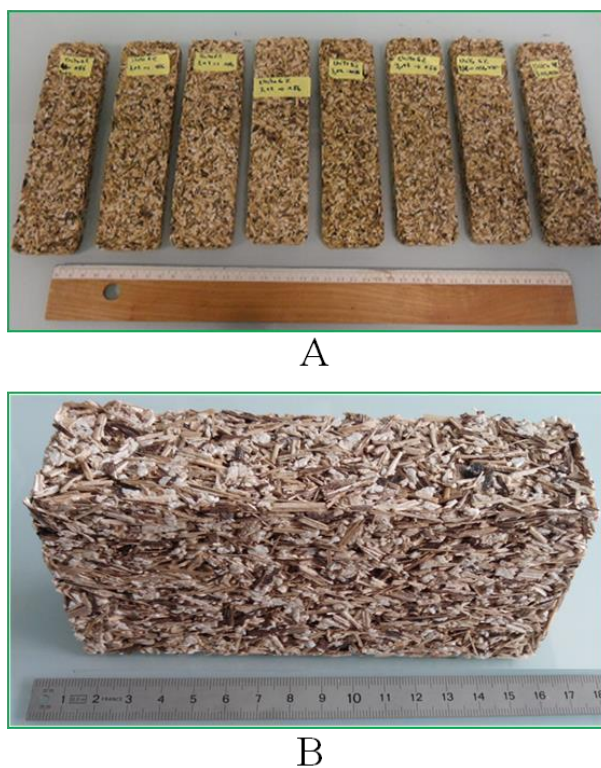
Les liants sont mélangés manuellement à l'aide d'une spatule pendant 5 min à des broyats de tiges de tournesol de différentes granulométries (entre 1,6 et 6,3 mm) avec des rapports massiques liant/broyats allant de 4 à 15 % (m/m).

Deux types de moules en polychlorure de vinyle (PVC) de dimensions 180 mm x 50 mm x 50 mm (Figure 42-A) et 180 mm x 50 mm x 120 mm (Figure 42-B) ont été conçus au laboratoire pour obtenir les différents composites. Le moule de dimension 180 mm x 50 mm x 50 mm a été mis en œuvre pour l'obtention de composites analysables mécaniquement en traction (Figure 43-A) et le moule de 180 mm x 50 mm x 120 mm a été conçu pour l'obtention de composites analysables mécaniquement en compression (Figure 43-B).

Le mélange liant-renfort doit être compacté avant séchage après introduction dans les moules. Afin d'assurer un compactage homogène, une pré-charge de 100 g en PVC de dimensions 178 mm x 48 mm x 50 mm (Figure 42-C) a été utilisée. Le compactage des composites est effectué selon le sens indiqué sur la Figure 42 au niveau de la surface de 180 mm x 50 mm à l'aide de poids pour des pressions allant de 1 à 32 kPa et à l'aide d'une presse de type Zwick-Roell pour des pressions de compactage supérieures à 32 kPa. Il est à noter que l'étape de compactage oriente aléatoirement dans le sens horizontal les broyats de tiges de tournesol.



*Figure 42 : Moules A (180 mm x 50 mm x 50 mm) et B (180 mm x 120 mm x 50 mm) utilisés pour la conception des composites. Les flèches rouges représentent le sens de compactage des composites. C représente la pré-charge en PVC utilisée pour homogénéiser le compactage*



*Figure 43 : Exemples de composites chitosane/broyats de tiges de tourne-sol obtenus avec le moule de 180 mm x 50 mm x 50 mm (A) et le moule de 180 mm x 120 mm x 50 mm (B)*

L'épaisseur finale des composites dépend de l'épaisseur initiale et de la pression de compactage. Le séchage des composites est effectué dans étuve ventilée à 50 °C jusqu'à stabilisation de leur masse, ce qui correspond pour les composites de dimensions 180 mm x 50 mm x 15 mm et 180 mm x 50 mm x 20 mm à 50 h, et pour ceux de dimensions 180 mm x 50 mm x 70 mm et 180 mm x 50 mm x 120 mm à 70 h.

Une fois séchés, les différents composites sont stockés dans des boîtes en plastiques étanches à l'abri de la lumière.

## 2.2. Préparation des composites " chitosane marqué/ broyats de tiges de tournesol "

En vue de caractériser la pénétration des solutions de chitosane dans la partie " renfort " du composite, du chitosane marqué à la Rhodamine a été utilisé.

Un gramme de chitosane est dissous dans 100 mL d'une solution d'acide acétique (Sigma Aldrich, N° 33209) à 0,1 M. Ensuite, 100 mL de méthanol anhydre (CH<sub>3</sub>OH) (Sigma Aldrich, 99,8%, N°322415) sont additionnés progressivement dans la solution de chitosane sous agitation continue.

La Rhodamine β-isothiocyanate (C<sub>29</sub>H<sub>30</sub>ClN<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S) (RITC, Sigma Aldrich, N° 283924) est mise en solution dans 60 mL de méthanol (Sigma Aldrich, 99,8 % N°32213) à une concentration de 1 mg.mL<sup>-1</sup> et est ajoutée à la solution de chitosane.

La réaction entre le groupement isothiocyanate du RITC et l'amine primaire du résidu D-glucosamine du chitosane (Figure 44) a lieu pendant 1 h à l'obscurité et à température ambiante (20 °C).

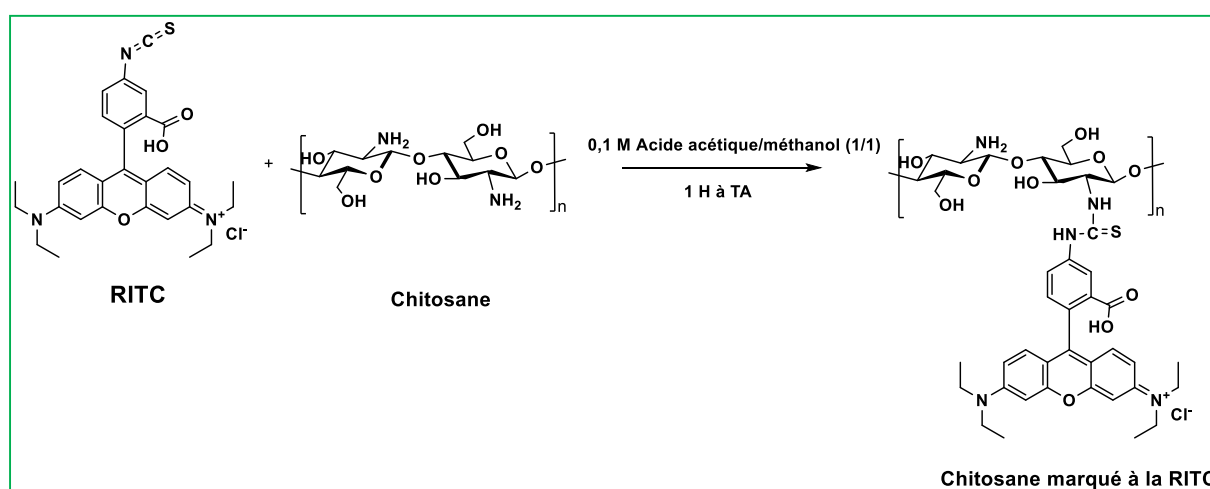


Figure 44 : Mécanisme de marquage du chitosane à la Rhodamine isothiocyanate (RITC)

Le chitosane marqué au RITC est précipité par neutralisation avec une solution 0,1 M de NaOH (Acros Organics). Le précipité est filtré sur un verre fritté de porosité 4 (16  $\mu\text{m}$ ) et lavé abondamment avec de l'eau milli-Q (Millipore Milli-Q® Biocel) jusqu'à l'absence complète de RITC libre (absence de coloration rose dans l'eau de rinçage). Le chitosane marqué est ensuite mis à -80 °C pendant 6 h puis lyophilisé pendant 72 h et enfin stocké à température ambiante (20 °C).

Pour la préparation des composites " chitosane marqué/broyats de tiges de tournesol ", 2 g de chitosane marqué sont solubilisés dans 50 mL d'une solution d'acide acétique à 0,16 M (Sigma Aldrich, N° 33209) afin d'obtenir une solution de chitosane à 4 % (m/v). Cette solution est ensuite mélangée aux broyats de tiges de tournesol avec un ratio massique de 6,6 % (m/m).

Après cette étape, chaque mélange est compacté séparément avec une pression de 32 kPa dans un moule en polyéthylène circulaire (de 30 mm de diamètre et de 30 mm de hauteur) avant d'être séché dans une étuve pendant 50 h à 50 °C. Une fois les composites séchés, des coupes au scalpel sont effectuées pour réaliser les observations microscopiques.

### **3. Caractérisations physico-chimiques du liant et du renfort**

#### **3.1. Cahier des charges pour la caractérisation du liant**

Afin d'évaluer les performances d'un liant susceptible d'être utilisé dans l'élaboration d'un composite biosourcé, sa caractérisation physico-chimique doit être réalisée à l'état liquide (solution) et à l'état solide (après séchage) (Figure 45). Cette approche a été utilisée et développée durant cette thèse.

L'état liquide doit être caractérisé en termes de propriétés d'écoulement, de mouillabilité et de pénétration dans le renfort. L'écoulement est caractérisé par la densité du liant et sa viscosité, elle-même partiellement dépendante de sa masse molaire. La pénétration du liant dans le renfort peut être évaluée par marquage du polymère et par observation en microscopie du composite final obtenu. La mouillabilité qui est l'aptitude du liant à recouvrir la surface du renfort peut être évaluée par mesure de sa tension de surface à l'aide d'un tensiomètre et de la méthode dite de la lame de Wilhelmy.

Une fois séché, le liant devra être caractérisé mécaniquement, thermiquement, acoustiquement (même si cette propriété n'est pas fondamentale pour développer un isolant thermique), et d'un point de vue structurale.

La caractérisation mécanique peut être effectuée par l'étude du comportement du liant lors d'applications de forces de traction/compression, ainsi que par l'étude de sa résistance au cisaillement et au fluage.

La caractérisation thermique de chaque formulation du liant se fait via la mesure de la capacité calorifique ( $C_p$ ), de la transition vitreuse ( $T_g$ ) et de la conductivité thermique ( $\lambda$ ). L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) permet la mesure des  $C_p$  et  $T_g$ . Quant au  $\lambda$ , il peut être estimé par la méthode indirecte du Flash Laser.

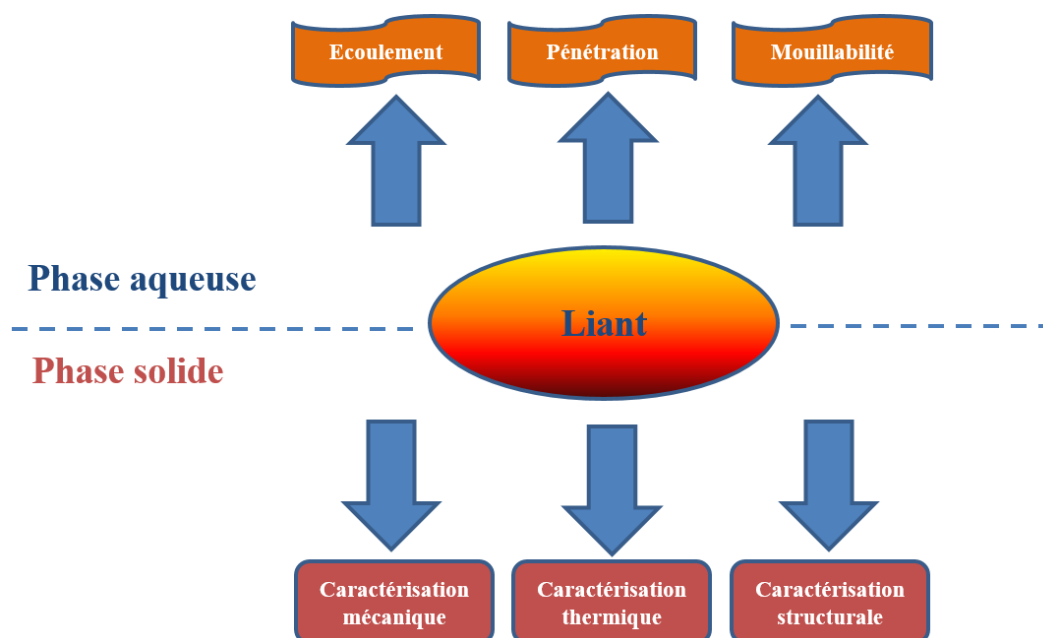


Figure 45 : Schéma récapitulatif du cahier des charges de la caractérisation du liant

### 3.2. Mesure de la masse molaire

La détermination de la masse molaire des polysaccharides a été réalisée en chromatographie d'exclusion stérique (CES) couplée à un détecteur de diffusion de la lumière multiangles (SEC MALLS : " Size Exclusion Chromatography- Multi-Angle Laser Light Scattering ") et d'un réfractomètre différentiel.

Cette technique consiste à séparer les macromolécules par CES et à déterminer leur masse molaire par un détecteur à diffusion de lumière multi-angles et un réfractomètre différentiel

positionnés en sortie de colonne. Les macromolécules vont diffuser la lumière d'une source laser. Cette diffusion est variable selon la conformation de la macromolécule.

Des photodiodes placées à des angles caractéristiques recueillent le signal qui permet d'accéder à la masse molaire de la molécule analysée.

Le logiciel Astra donne les variations de l'intensité de la lumière diffusée au niveau de chaque photorécepteur. La relation générale de la diffusion de la lumière est donnée par l'équation (2.1) et (2.2) de Zimm (1948) :

$$\frac{Kc}{\Delta R_0} = \frac{1}{\overline{Mw}} + \frac{16\pi^2 n_0^2}{3\lambda_0^2} \times \frac{Rg^2}{\overline{Mw}} \times \sin^2 \frac{\theta}{2} + 2A_2c + 3A_3c^2 + \dots \quad (2.1)$$

$$\text{Où } K = \frac{2\pi^2}{\lambda_0^4 N_a} \left( \frac{dn}{dc} \right)^2 \quad (2.2)$$

$\Delta R_0$  : rapport de Rayleigh ;

$C$  : concentration de polymère (g.mL<sup>-1</sup>) ;

$\overline{Mw}$  : masse molaire moyenne en poids du polymère ;

$Rg$  : rayon de giration (nm) ;

$n_0$  : indice de réfraction du solvant ;

$\lambda_0$  : longueur d'onde du faisceau incident (nm) ;

$N_a$  : nombre d'Avogadro ;

$dn/dc$  : incrément d'indice de réfraction ;

$\theta$  : angle d'observation par rapport à la lumière incidente ;

$A_2$  : second coefficient du viriel.

Les mesures de diffusion de la lumière aux angles multiples (MALLS) ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre mini DAWN. Ce système, équipé d'une source laser et d'une cellule K5 de 50 µL (Wyatt Technologie Corp, Santa Barabara, CA) permet de mesurer simultanément l'intensité diffusée à 3 angles différents, grâce à des photodiodes installées à des angles fixes (45 °, 90 °, 180 °). Des colonnes Shodex OH-PAK SB-803-HQ, SB-804-HQ et SB-806-HQ (phase stationnaire ; gel de polyhydroxyméthyleméthacrylate, dimensions : 8 mm x 300 mm), précédées d'une précolonne OH-PAK SB-G (6 mm x 50 mm) ont été utilisées pour analyser les polysaccharides faisant l'objet de cette étude à l'exception de l'amidon.

Les polysaccharides sont mis en solution dans les éluants de chromatographie utilisés pour leur analyse, à savoir de l'acétate d'ammonium 65  $\mu\text{M}$  pH 4,5 (filtré préalablement sur 0,02  $\mu\text{m}$ ) pour le chitosane (2,5  $\text{g.L}^{-1}$ ) et du nitrate de sodium 0,1 M pH 4,5 (filtré préalablement sur 0,02  $\mu\text{m}$ ) pour l'alginate (10  $\text{g.L}^{-1}$ ) et le guar (2,5  $\text{g.L}^{-1}$ ).

Le dispositif expérimental comprend un réservoir de solvant, une pompe (Shimadzu LC-20AD), un préfiltre d'une porosité de 0,1  $\mu\text{m}$  destiné au solvant et un injecteur Rhéodyne (boucle d'injection 100  $\mu\text{L}$ ). Le débit fixé par la pompe est de 0,5  $\text{mL.min}^{-1}$ . Les échantillons sont filtrés sur une membrane de 0,45  $\mu\text{m}$  de porosité puis sont injectés.

Le spectrophotomètre mini DAWN est placé en sortie du dispositif SEC. Il est suivi d'un détecteur réfractométrique (Shimadzu RID-10A). La double détection permet de déterminer en continu pour chaque volume d'élution, la masse molaire et la concentration des fractions de polymère séparées. L'ensemble des acquisitions est collecté et exploité par le logiciel Astra 4.50.

La masse molaire en poids d'une fraction isomoléculaire est obtenue à tout moment par la droite d'extrapolation à angle nul de la courbe du diagramme de Zimm, grâce aux photodiodes détectant simultanément l'intensité de la lumière diffusée à 3 angles différents.

Il est possible d'atteindre les masses molaires moyennes en nombre et en poids ainsi que l'indice de polymolécularité de l'échantillon en intégrant la totalité du signal obtenu.

Les mesures en SEC-MALLS durant cette thèse ont été réalisées au sein du Laboratoire BIOPI de l'Université de Picardie Jules Verne.

### **3.3. Mesure de la tension de surface**

La mouillabilité est un phénomène physique complexe qui dépend principalement de la valeur de l'angle de contact  $\theta$  de la goutte de liquide avec son support et de la tension superficielle (Figure 46). Dans le cas idéal où l'angle devient nul, il y a étalement parfait de la goutte et le mouillage est total. Le mouillage devient de moins en moins complet au fur et à mesure que cet angle augmente (Morel, 2009). On définit la tension superficielle comme la force qui s'oppose à l'agrandissement de la surface. Pour que l'adhésion d'un liant soit maximum, il faut que l'angle de contact et la tension superficielle soient aussi faibles que possible.

La tension de surface d'une solution peut être mesurée de différentes façons parmi lesquelles la méthode de la goutte pendante, la méthode de la goutte posée ou la méthode dite de la lame de Wilhelmy.

C'est cette dernière qui est utilisée pour évaluer la mouillabilité des solutions de chitosane. Cette méthode est qualifiée de " statique " car les valeurs de la tension de surface sont basées sur une hypothèse de quasi-équilibre des forces s'exerçant sur l'interface.

Dans ce dispositif, une lame verticale de platine de périmètre défini est fixée à une microbalance. Cette lame est amenée au contact de l'échantillon de liquide. La force d'arrachement de la lame est ensuite mesurée jusqu'à ce que les valeurs soient stables (Weikart et Yasuda, 2000). La force totale exercée lorsque la surface liquide est touchée est donnée par l'équation d'équilibre de force (2.3) suivante :

$$F_{total} = Mg - \rho g t H d = L \gamma_L \cos \theta \quad (2.3)$$

$F_{total}$  : force totale exercée sur l'échantillon (mN)

$M$  : masse de la plaque (kg) ;

$g$  : accélération de la pesanteur ( $m.s^{-2}$ ) ;

$H$  : largeur de la plaque (m)

$\rho$  : masse volumique du liquide ( $kg.m^{-3}$ ) ;

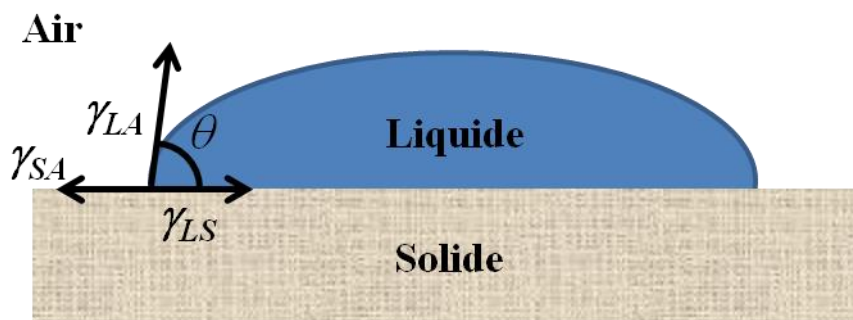
$t$  : épaisseur de la plaque (m) ;

$d$  : profondeur d'immersion (m) ;

$L$  : périmètre de la section de la lame (m) [ $L$  est égale à :  $2 \times (\text{épaisseur} + \text{largeur})$ ];

$\gamma_L$  : tension superficielle du liquide ( $mN.m^{-1}$ ) ;

$\theta$  : angle de contact sur la ligne liquide / solide / air.



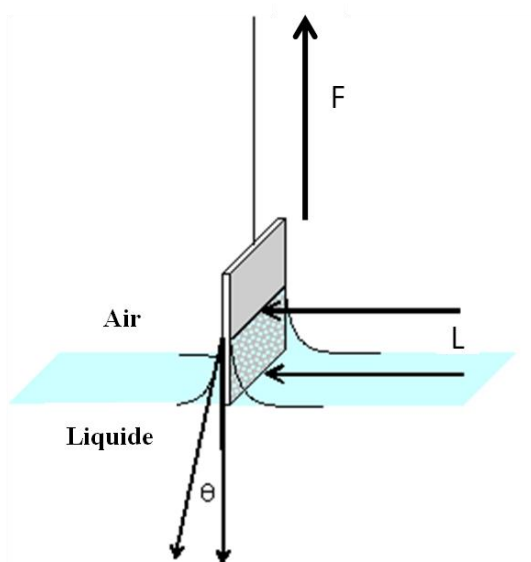
*Figure 46 : Angle de contact  $\theta$  entre une surface solide et un liquide,  $\gamma_{LS}$  est la tension interfaciale liquide/solide ;  $\gamma_{LA}$  la tension superficielle liquide/air et  $\gamma_{SA}$  la tension de surface solide/air*



Parce que le tensiomètre est automatiquement remis à zéro lorsque l'échantillon est en contact avec la lame, la force de gravité subie par l'échantillon peut être négligée. Par conséquent, la force réelle mesurée par le tensiomètre est donnée par l'équation suivante (2.4) :

$$F = L\gamma_L \cos \theta - \rho g t H d \quad (2.4)$$

La force mesurée,  $F$  dans l'équation (2.4), est la différence entre la force interfaciale liquide/lame (force de mouillage) et la poussée d'Archimède de la partie immergée de la lame. La force totale  $F$  est divisée par le périmètre de la lame,  $L$ , afin d'avoir une force par unité de longueur,  $F/L$  ( $\text{mN.m}^{-1}$ ) équivalent à une tension de surface (Figure 47). Pour une solution de haute énergie on suppose un mouillage total, soit  $\cos \theta = 1$ .



*Figure 47 : Représentation schématique de la lame de Wilhelmy*

Les tensions de surface de solutions de chitosane de concentrations comprises entre 0,1 à 4 % (m/v) et dégazées par centrifugation (12 000 g, 30 min, 10 °C) ont été mesurées à température ambiante (20 °C) à l'aide d'un tensiomètre K12 (KRÜSS GmbH, Allemagne). Trente mL de solution à tester sont déposés dans un récipient en verre pour établir un contact avec la lame en platine. Avant chaque mesure, la lame est nettoyée et stérilisée par pyrolyse à l'aide d'un chalumeau. Les mesures ont d'abord été réalisées sur des périodes de 3600 s, afin d'atteindre l'équilibre thermodynamique, puis, sur des périodes de 300 s. Les mesures ont été effectuées en triplicat.

### 3.4. Rhéologie

La rhéologie est l'étude de l'écoulement ou de la déformation des produits sous l'effet des contraintes qui leur sont appliquées.

La force appliquée par unité de surface d'un fluide correspond à la contrainte de cisaillement  $\tau$  (Pa ou N.m<sup>-2</sup>), grandeur définie en tout point du matériau. Elle est représentée au niveau de l'équation (2.5) :

$$\tau = \frac{F}{S} = \eta \frac{dv}{dz} = \eta \dot{\gamma} \quad (2.5)$$

$\dot{\gamma}$  : taux de cisaillement "shear rate" (s<sup>-1</sup>) ;

$\eta$  : viscosité dynamique (Pa.s) ;

$F$  : force de frottement visqueux qui s'exerce à la surface de séparation de deux couches qui s'opposent au glissement d'une couche sur l'autre (N) ;

$S$  : surface en contact avec le fluide (m<sup>2</sup>) ;

$d_v$  : différence de vitesse entre les deux couches (m.s<sup>-1</sup>) ;

$d_z$  : distance séparant les deux couches de fluides contiguës (m).

La viscosité peut être définie comme la résistance à l'écoulement uniforme et sans turbulence se produisant dans la masse d'une matière. La viscosité dynamique correspond à la contrainte de cisaillement qui accompagne l'existence d'un gradient de vitesse d'écoulement dans la matière. Lorsque la viscosité augmente, la capacité du fluide à s'écouler diminue. L'unité de viscosité est le Pa.s.

La viscosité dynamique (ou viscosité apparente) peut être exprimée selon l'équation (2.6) :

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (2.6)$$

$\eta$  : viscosité dynamique (Pa.s) ;

$\tau$  : contrainte de cisaillement (Pa) ;

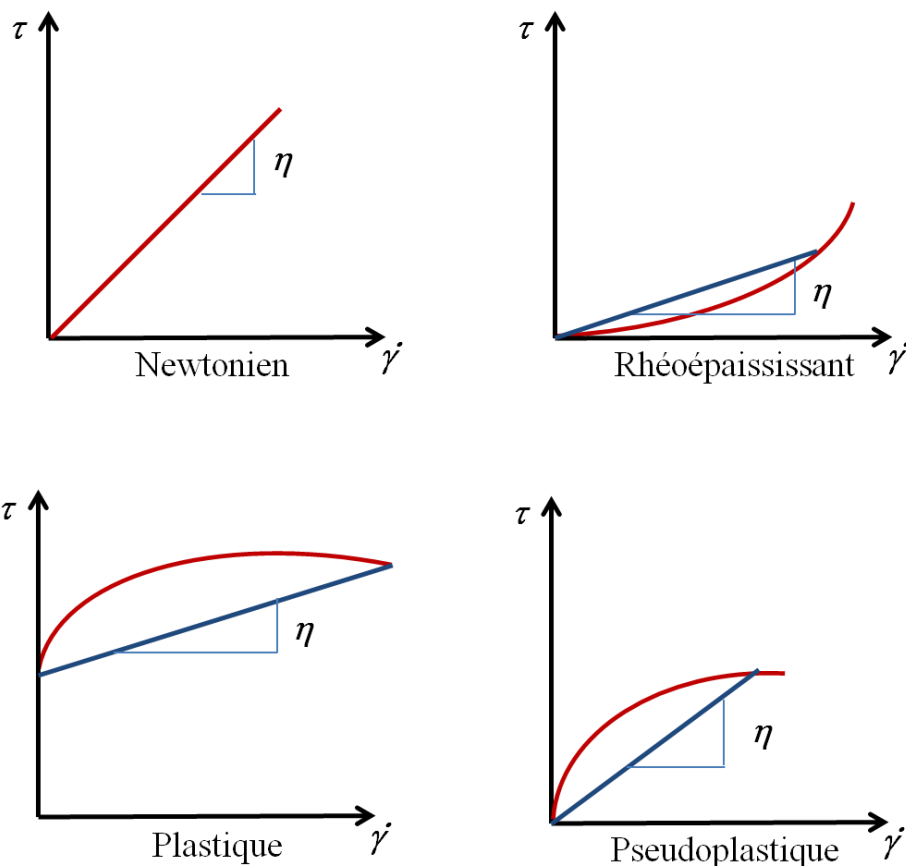
$\dot{\gamma}$  : taux de cisaillement "shear rate" (s<sup>-1</sup>).

Alors que la viscosité dynamique d'un fluide ne dépend que de  $\tau$  et  $\dot{\gamma}$ , on parle de viscosité apparente d'un liquide lorsque  $\eta$  varie avec le taux de cisaillement auquel il est soumis.

La manière dont la viscosité apparente change va permettre de définir le comportement rhéologique du liquide (Figure 48).

En effet, l'évolution de la viscosité apparente avec le taux de cisaillement peut être représentée par des comportements types qui permettent de distinguer 4 catégories de fluide :

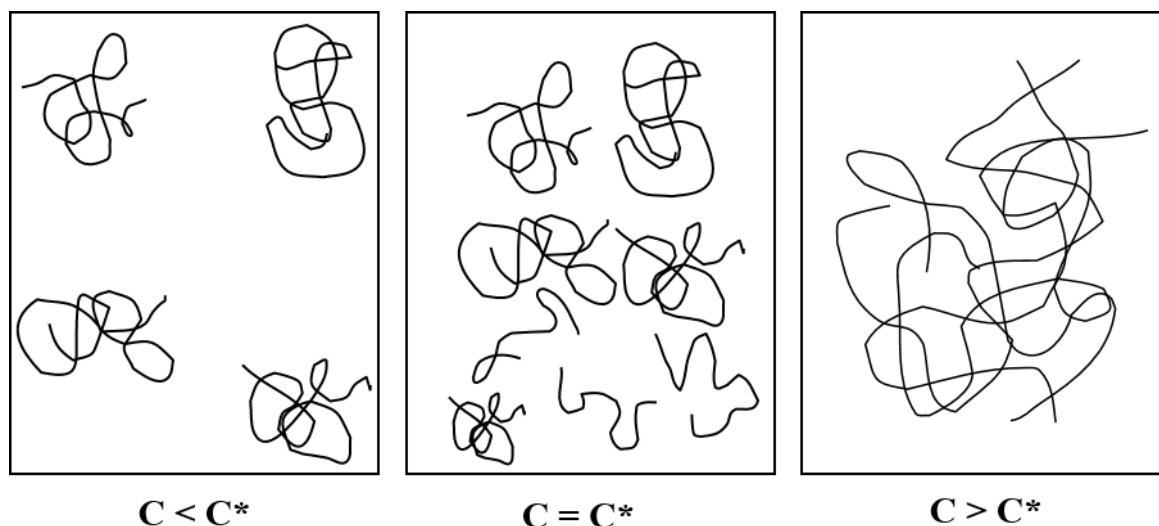
- les fluides newtoniens : leur viscosité est indépendante du taux de cisaillement ;
- les fluides plastiques ou fluides à seuil : le seuil représente la limite d'énergie qu'il faut franchir afin que l'écoulement ait lieu ;
- les fluides pseudoplastiques ou rhéofluidifiants : ces fluides présentent une diminution de la viscosité avec l'augmentation du taux de cisaillement ;
- les fluides rhéoépaississants : ces fluides présentent une augmentation de la viscosité lorsque le taux de cisaillement augmente.



*Figure 48 : Comportements rhéologiques de liquides aux propriétés physiques différentes*

L'étude rhéologique des solutions de polysaccharides permet aussi de déterminer leur concentration critique de recouvrement  $C^*$ , c'est-à-dire la concentration de transition entre le régime dilué et semi-dilué (Figure 49). Quand  $C^*$  est atteint, des enchevêtrements de

polysaccharides entrent en jeu et les polymères sont plus sensibles à un stress physique. Cela se traduit par une augmentation de la viscosité de la solution. La  $C^*$  d'un polysaccharide est obtenue en traçant la relation  $\log \eta_{sp} = f(\log C)$ ,  $\eta_{sp}$  étant la viscosité spécifique mesurée à cisaillement nul et  $C$  étant la concentration du polymère.



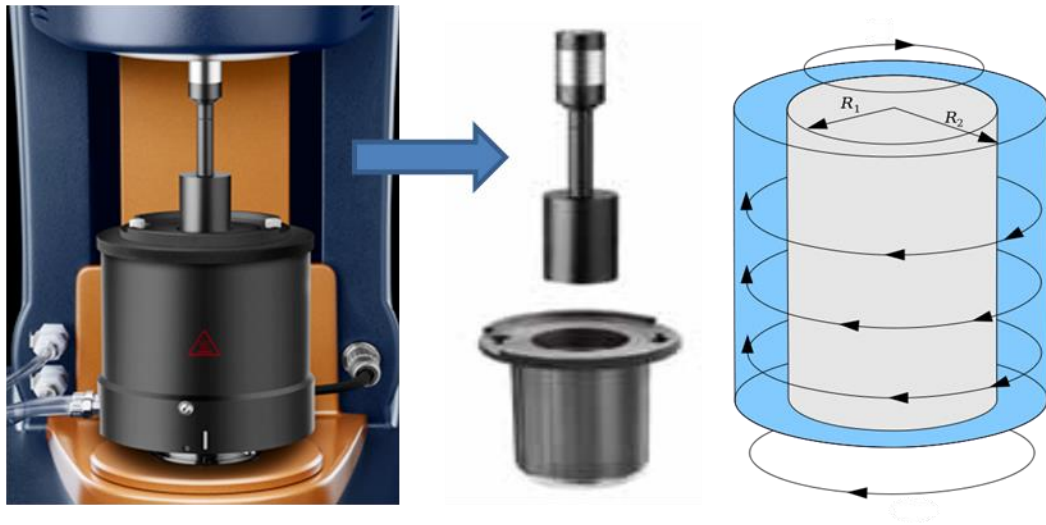
*Figure 49 : États d'enchevêtrement des polymères en fonction de la concentration*

### 3.4.1. Mesure de la viscosité

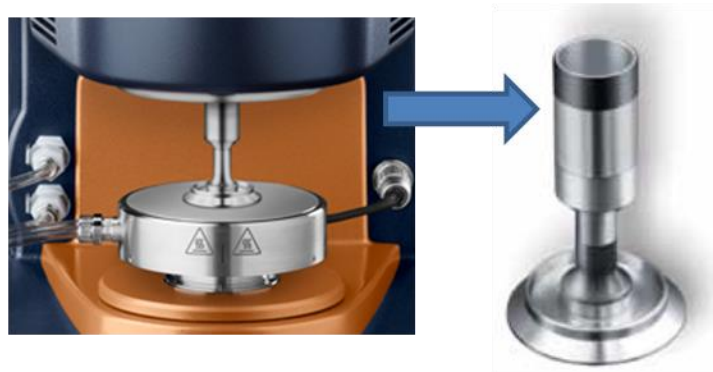
Des mesures de viscosités apparentes pour des solutions de chitosane (10 mL) de concentrations comprises entre 0,1 et 4 % (m/v) ont été réalisées en utilisant un rhéomètre AR-G2 (TA Instruments, France) avec un module de géométrie cylindrique concentrique appelée cellule de Couette (Figure 50). Le cylindre extérieur est fixe et le cylindre intérieur entraîné par un moteur est en rotation.

Pour cette géométrie, le fluide est contenu dans l'entrefer de deux cylindres coaxiaux, de rayons  $R1$  et  $R2$  (Figure 50). Le cisaillement a donc lieu entre une surface solide (le stator) et une autre en rotation (le rotor). La mesure du couple nécessaire pour maintenir la rotation du cylindre intérieur sous l'effet de la force de viscosité du fluide contenu entre les deux cylindres permet de remonter à la valeur de la viscosité du fluide.

Les viscosités des solutions de 2 mL de chitosane de concentrations comprises entre 6 et 9 % (m/v) ont été évaluées à l'aide du rhéomètre AR- G2 (TA Instruments, France), mais avec une géométrie plan/plan du fait de l'aspect "pâteux" de ces solutions (Figure 51).



*Figure 50 : Dispositif du rhéomètre de géométrie cylindrique concentrique*



*Figure 51 : Dispositif du rhéomètre de géométrie plan/plan*

La résistance du produit s'observe au niveau de l'entrefer (distance entre les deux plans). L'entrefer du système (ou gap) est de 5 mm. Une cartographie du système appelée " rotational mapping "est réalisée à chaque fois que le rhéomètre est mis en fonction.

Dans le cas d'un rhéomètre à géométrie plan/plan, on considère deux plaques planes parallèles séparées par une mince couche de liquide. La plaque inférieure est maintenue au repos et la plaque supérieure se déplace d'un mouvement de rotation uniforme de vitesse  $\omega$  ( $s^{-1}$ ). Les différentes couches de liquide sont entraînées par le mouvement de la plaque à des vitesses différentes selon leur position par rapport à la plaque mobile.

Des forces de résistance au déplacement apparaissent entre les différentes couches de liquide ; elles sont fonction de la nature du liquide donc de sa viscosité. Le nombre d'itérations choisi est de 2 et le système est en mode " soft " pour une meilleure sensibilité.

Les données de viscosité sont recueillies et analysées en utilisant le logiciel de rhéologie "Rheology Advance software" et le modèle de Williamson (2.7) (Williamson, 1929) :

$$\eta = \frac{\eta_0}{(1+(\kappa\dot{\gamma})^n)} \quad (2.7)$$

$\dot{\gamma}$  : taux de cisaillement " shear rate " ( $s^{-1}$ ) ;

$\eta$  : viscosité apparente (Pa.s) ;

$\eta_0$  : viscosité à cisaillement nul (Pa.s) ;

$k$  : constante de temps (s) ;

$n$  : indice de fluidité.

$C^*$  ( $g.L^{-1}$ ) est déduite du tracé en échelle logarithmique de la viscosité spécifique par rapport à la concentration du polymère. La rupture de la pente donne accès à  $C^*$ .

La viscosité spécifique  $\eta_{sp}$  est également calculée par l'équation suivante (2.8) :

$$\eta_{sp} = \frac{\eta_0 - \eta_s}{\eta_s} \quad (2.8)$$

$\eta_s$  : viscosité du solvant, dans notre cas, la viscosité de l'eau ( $\eta_s = 10^{-3}$  Pa.s).

Le rhéomètre utilisé est équipé d'un système de contrôle de température à effet Peltier. La viscosité est mesurée dans la gamme de cisaillement  $10^{-2}$  à  $10^2$   $s^{-1}$  à trois températures différentes (15, 20 et 30 °C). Les mesures ont été réalisées en triplicat. Les données sont traitées à l'aide du logiciel " TA instrument Rheology Advantage Data Analysis software ".

### 3.4.2. Mesure de la viscosité complexe

Les mesures en mode dynamique (ou oscillatoire) permettent d'appliquer des déformations faibles de sorte que la linéarité entre la contrainte et la déformation soit respectée. Le principe consiste à soumettre l'échantillon à une déformation sinusoïdale ( $\gamma$ ) au cours du temps. La contrainte résultante ( $\sigma$ ) est également sinusoïdale et de même fréquence ( $\omega$ ) mais présentant un déphasage ou angle de perte ( $\delta$ ) (2.9) et (2.10) :

$$\gamma = \gamma_0 \sin \omega t \quad (2.9)$$

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\gamma + \delta) \quad (2.10)$$

$\gamma$ : déformation ( $s^{-1}$ )

$\gamma_0$ : amplitude de la déformation ( $s^{-1}$ )

$\omega$ : fréquence ( $rad.s^{-1}$ )

$\sigma$ : contrainte (Pa)

$\sigma_0$ : amplitude de la contrainte (Pa)

$\delta$ : déphasage ou angle de perte (rad)

Trois cas sont possibles :

$\delta=0$ , le matériau se rapproche d'un solide de Hooke. En réponse à une contrainte et quelle que soit la vitesse appliquée, il se déforme de manière élastique instantanément et proportionnellement à la contrainte (phénomène indépendant du temps).

$\delta = \pi/2$ , le matériau est un fluide visqueux. En réponse à une sollicitation, il s'écoule irréversiblement.

$0 < \delta < \pi/2$ , alors le matériau possède à la fois un comportement élastique et visqueux, il est viscoélastique.

La présentation de la déformation et de la contrainte par des vecteurs tournants permet de représenter (2.9) et (2.10) pour des modules complexes (\*) en (2.11) et (2.12) :

$$\gamma^* = \gamma_0 e^{i\omega t} \quad (2.11)$$

$$\sigma^* = \sigma_0 e^{(i\omega t + \delta)} \quad (2.12)$$

On peut alors définir le module complexe de cisaillement (2.13), (2.14) et (2.15) :

$$G^* = \frac{\sigma^*}{\gamma^*} = G' + iG'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} (\cos\delta + i \sin\delta) \quad (2.13)$$

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta, \quad G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta \quad (2.14)$$

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (2.15)$$

$G'$  (Pa) est la composante élastique (appelée module de conservation, représentant l'énergie emmagasinée sous forme élastique) et  $G''$  (Pa) la composante visqueuse (appelée module de perte, représentant l'énergie dispersée donc irrécupérable sous forme d'écoulement visqueux) de  $G^*$ . On définit  $\tan \delta$  comme le facteur de perte.

Les mesures viscoélastiques dynamiques ont été réalisées en utilisant le rhéomètre AR-G2 (TA Instruments, France) à géométrie plan/plan sur des solutions de chitosane allant de 4 à 9 % (m/v). Elles ont permis de caractériser leur comportement viscoélastique en mesurant les modules de conservation (ou module élastique)  $G'$  (Pa) et de perte (ou module visqueux)  $G''$  (Pa).

Les spectres dynamiques obtenus entre 0,01 et 10 Hz avec une déformation de 5 % sont enregistrés à 20° C. Afin d'étudier l'effet de la température, les mesures rhéologiques sont effectuées entre 10 et 40 °C à 5 % de déformation et à une fréquence de 5 Hz.

### **3.5. Mesure de la teneur en eau**

#### **3.5.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)**

Le principe de cette méthode analytique est la mesure de la perte en masse d'un matériau en fonction de l'élévation de température. L'appareil utilisé (Setaram TG-DTA 92 instrument) est équipé d'une microbalance placée dans un four à atmosphère contrôlée. Les mesures sont effectuées sur des films de chitosane broyés à l'aide d'un mortier (5 à 10 mg), entre 25 et 1000 °C avec une vitesse de chauffe de 5° C.min<sup>-1</sup>.

Les thermogrammes obtenus donnent la perte de masse en fonction de la température et font apparaître plusieurs paliers correspondants à la perte en eau libre ou à la perte de groupements fonctionnels. Cette analyse a été réalisée au sein de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand CNRS UMR 6296.

#### **3.5.2. Balance Infrarouge**

Cette méthode a le même principe que l'ATG. La teneur en eau des films de chitosane broyés à l'aide d'un mortier (1 g d'échantillon) est évaluée à l'aide d'une balance IR (Precisa



HA300/HA60) avec une rampe de température allant de 25 à 150 °C et une vitesse de chauffe de 2 °C. min<sup>-1</sup>.

### 3.5.3. Mesure de la teneur en eau du renfort

Les teneurs en eau de trois types d'échantillons de broyats de tournesol ont été déterminées selon la norme française NF V 03-903. Cette analyse quantifie la perte de masse subie par l'échantillon (5 g) après séchage dans une étuve à 103 ± 2 °C jusqu'à stabilisation de sa masse (mesures effectuées toutes les 3 h après 12 h de chauffage). Notée  $H$ , la teneur en eau est exprimée en pourcentage de masse (2.16) :

$$H = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100 \quad (2.16)$$

$H$  : teneur en eau (% de masse) ;

$m_0$  : tare du creuset (g) ;

$m_1$  : masse du creuset et de la prise d'essai avant chauffage (g) ;

$m_2$  : masse du creuset et du résidu après chauffage (g).

Exprimée également en pourcentage, la teneur en matière sèche de l'échantillon est notée  $MS$  (%) et se déduit de la valeur de  $H$  suivant l'équation (2.17) :

$$MS = 100 - H = \frac{m_2 - m_0}{m_1 - m_0} \times 100 \quad (2.17)$$

## 3.6. Analyses structurales des films à base de chitosane

### 3.6.1. Analyse par diffractométrie de rayons X (DRX)

Les analyses par diffraction de rayons X (DRX) sont réalisées sur des disques de chitosane de 32 mm de diamètre et 0,9 mm d'épaisseur.

Le principe de l'analyse par DRX consiste à envoyer sur le matériau à étudier des rayons X dont la longueur d'onde est du même ordre de grandeur que les distances inter-réticulaires des cristallites du matériau. Ces rayons vont interférer avec les atomes de la matière de manière constructive ou destructive.

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives forment les pics de diffractions du spectre (Figure 52) et peuvent être déterminées par la loi de Bragg (2.18) :

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (2.18)$$

$d$  : distance inter réticulaire (nm) (distance entre deux plans cristallographiques) ;

$\theta$  : angle de Bragg ou demi angle de diffraction (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ;

$n$  : ordre de la réflexion ou diffraction (nombre entier) ;

$\lambda$  : longueur d'onde des rayons X (nm).

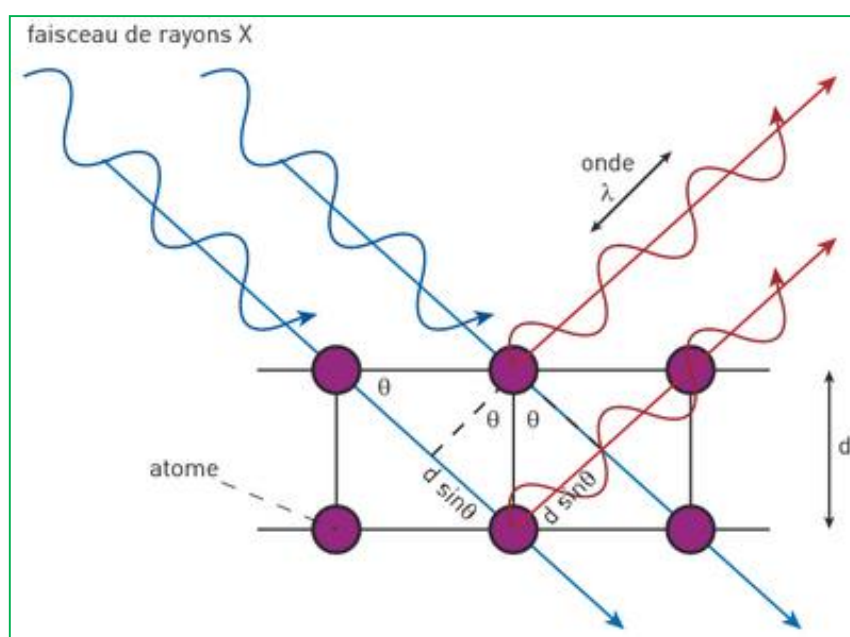


Figure 52 : Schéma des pics de diffraction d'un spectre

L'échantillon est fixé sur un goniomètre tournant d'un angle  $\theta$ . La source de rayon X est fixe et le détecteur tourne en même temps que l'échantillon d'un angle  $2\theta$ . Le rayon diffracté récupéré par le détecteur permet d'obtenir un spectre  $\theta/2\theta$ .

L'appareil utilisé est un diffractomètre de type Panalytical X'Pert Pro équipé d'un détecteur X'Celerator Scientifique et une anticathode au Cu ( $K\alpha_1/K\alpha_2$ ). Le faisceau diffracté a été collecté entre 2 et 50 °( $2\theta$ ) avec un pas de 0,017 ° et un temps de comptage par pas de 500 s. L'indice de cristallinité (%  $I$ ) est déterminé par la méthode de Focher et al (1990) en utilisant l'équation (2.19) :

$$\% I = \frac{I_c - I_a}{I_c} \times 100 \quad (2.19)$$

$I_c$  : intensité maximale de diffraction à  $2\theta = 20^\circ$  ;

$I_a$  : intensité minimale de la région amorphe à  $2\theta = 12^\circ$ .

Cette analyse est réalisée au sein de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand CNRS UMR 6296 de l'Université Blaise Pascal.

### **3.6.2. Spectroscopie infrarouge (FT-IR)**

Des mesures de spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FT-IR) ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre FT-IR Nicolet 5700 (Thermo Electron Corporation) dans une gamme de nombres d'ondes comprises entre 400 à 4 000  $\text{cm}^{-1}$  sur des films de chitosane de 32 mm de diamètre et 0,9 mm d'épaisseur à température ambiante (20  $^\circ\text{C}$ ).

Le spectromètre à transformée de Fourier est constitué d'une source, d'un interféromètre de Michelson et d'un détecteur. La source envoie une lumière infrarouge comprise généralement entre 400 et 4 000  $\text{cm}^{-1}$  qui traverse l'interféromètre puis l'échantillon.

L'absorption du rayonnement infrarouge induit des mouvements moléculaires (vibration de valence, déformation, rotation) au sein de l'échantillon à des fréquences spécifiques de certaines fonctions chimiques. Le signal reçu subit ensuite une transformée de Fourier. Le spectre obtenu (absorption en fonction du nombre d'ondes) permet d'identifier les vibrations des groupements fonctionnels caractéristiques de l'échantillon.

Cette analyse a été réalisée au sein de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand CNRS UMR 6296 de l'Université Blaise Pascal

## **3.7. Dosages**

### **3.7.1. Dosage de la cellulose**

La méthode développée par Henneberg et Stohmann (1860) appelée méthode de Weende, du nom de la station agronomique allemande où cette méthode a été mise au point, est l'une des plus classiques pour la détermination de la cellulose brute dans un échantillon via son hydrolyse acide complétée par une hydrolyse alcaline. La cellulose brute (CB) est un résidu qui contient la totalité de la "cellulose vraie", une partie de la lignine ainsi que des résidus d'hémicelluloses ou de matières azotées.

L'échantillon (2 g de matière sèche) subit une première hydrolyse à l'aide de 200 mL d'acide sulfurique à 0,13 M ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Sigma Aldrich, N° 30743) pendant 30 min à reflux (100  $^\circ\text{C}$ ) afin d'éliminer les protéines et les hémicelluloses.

L'hydrolysate acide est ensuite refroidi à température ambiante (20 °C) et filtré à l'aide d'un verre fritté de porosité 0 (200 µm) puis il est additionné de 200 mL d'hydroxyde de sodium à 0,3 M (NaOH, Acros Organics) et mis à reflux à 100 °C pendant 30 min.

Le résidu solide issu de ce traitement basique est ensuite rincé abondamment à l'eau milli-Q sur un verre fritté de porosité 0 (200 µm) jusqu'à neutralité de l'eau de lavage puis séché (103 °C ± 2 °C- 12 h) et refroidi pendant 1 h dans un dessiccateur à température ambiante (20 °C) avant d'être pesé.

Le résidu sec est enfin incinéré dans un four à moufle à 400 °C pendant 5 h et pesé à nouveau pour déduire la masse de cendres après avoir été refroidi à température ambiante pendant 2 h dans un dessiccateur.

La teneur en cellulose brute (*CB*) du matériel de départ est donnée par l'équation suivante (2.20) :

$$CB = (X - Y) \left( \frac{100}{Z} \right) \times MS \quad (2.20)$$

*CB* : teneur en cellulose (en % de masse sèche) ;

*X* : masse du creuset + résidu après dessiccation (g) ;

*Y* : masse du creuset + résidu après incinération (g) ;

*Z* : masse de la prise d'essai (g) ;

*MS* : masse sèche (g).

### 3.7.2. Dosage des lignines

L'estimation de la teneur en lignines des échantillons de broyats de tournesol a été réalisée en utilisant la méthode de Jarrige (1961). Cette méthode utilise l'insolubilité de la lignine dans un milieu acide concentré qui hydrolyse et dissout les autres constituants pariétaux (cellulose et hémicelluloses). Elle a pour objectif l'obtention d'un résidu uniquement ligneux. Chacune des étapes a pour objectif, soit d'extraire des substances qui pourraient former des produits de condensation avec la lignine au moment de l'attaque par l'acide concentré, soit de précipiter des formes solubles de la lignine selon l'ordre suivant :

- extraction des glucides cytoplasmiques, cires, matières grasses et pigments ;
- extraction des protéines ;
- extraction des hémicelluloses ;
- extraction de la cellulose ;
- précipitation des lignines par post-hydrolyse.

L'échantillon (2 g de matière sèche) obtenu suite à un broyage très fin (1 mm) subit une première hydrolyse à l'acide sulfurique (200 mL) à 0,93 M (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Sigma Aldrich, N°30743) pendant 2 h à reflux (100 °C) afin d'éliminer les protéines et les pentoses.

L'échantillon est refroidi à température ambiante (20 °C) et filtré sur un verre fritté de porosité 0 (200 µm). Le résidu obtenu est remis en suspension dans 200 mL d'acide sulfurique à 13,5 M (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Sigma Aldrich, N°30743) pour subir l'hydrolyse principale de cette méthode, à température ambiante (20 °C) pendant 2 h sous agitation afin d'éliminer la cellulose et les pentoses résiduels.

Le résidu issu de cette seconde hydrolyse est filtré sur un verre fritté de porosité 0 (200 µm) puis il est hydrolysé une troisième fois avec de l'acide sulfurique à 0,56 M (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Sigma Aldrich, N°30743) pendant 2 h à reflux (100 °C) afin de faire précipiter les lignines restantes.

L'échantillon est refroidi à température ambiante (20 °C), filtré sur un verre fritté de porosité 0 (200 µm), lavé soigneusement avec de l'eau milli-Q (Millipore Milli-Q® Biocel) puis séché dans une étuve ventilée (103 °C ± 2 °C- 12 h) et refroidi pendant 1 h dans un dessiccateur à température ambiante (20 °C) avant d'être pesé.

Le résidu sec est enfin incinéré dans un four à moufle à 400 °C pendant 5 h et pesé à nouveau pour déduire la masse de cendres après avoir été refroidi à température ambiante (20 °C) pendant 2 h dans un dessiccateur.

La teneur en lignines est obtenue avec l'équation (2.21) :

$$L = (X - Y) \left( \frac{100}{Z} \right) \times MS \quad (2.21)$$

*L* : teneur en lignine (en % de masse sèche) ;

*X* : masse du creuset + résidu après dessiccation (g) ;

*Y* : masse du creuset + résidu après incinération (g) ;

*Z* : masse de la prise d'essai (g) ;

*MS* : masse sèche (g).

### 3.7.3. Dosages des protéines

La méthode du micro-Bradford (Bradford, 1976) a été utilisée pour doser les protéines. Le bleu de Coomassie va interagir spécifiquement avec les acides aminés basiques et

aromatiques des protéines pour donner un complexe coloré dont le maximum d'absorption se situe à 595 nm. Ce dosage ne présente pas d'interférence avec les ions sodium ou potassium, ni avec les oses. Le protocole utilisé est le suivant :

- réalisation d'une gamme étalon entre 0 et 20  $\mu\text{g.mL}^{-1}$  de sérum albumine bovine "Bovine Serum Albumin-BSA ", (Sigma, N° A7511) ;
- mélange de 800  $\mu\text{L}$  d'échantillon + 200  $\mu\text{L}$  de réactif de Bradford pur (Bio-rad) dans chaque tube et agitation sous vortex ;
- incubation à l'obscurité à température ambiante pendant 60 min ;
- mesure de l'absorbance à 595 nm.

#### 4. Caractérisation mécanique du liant et des composites

Le module d'Young, aussi appelé module d'élasticité, caractérise la déformation élastique d'un matériau en fonction de la contrainte qui lui est appliquée. Des courbes de déformation en fonction de la contrainte sont obtenues après chaque mesure en traction ou en compression. Ces courbes (contrainte-déformation) (Figure 53) présentent typiquement deux zones. La première zone correspond à une déformation proportionnelle à la contrainte. Elle est réversible et élastique.

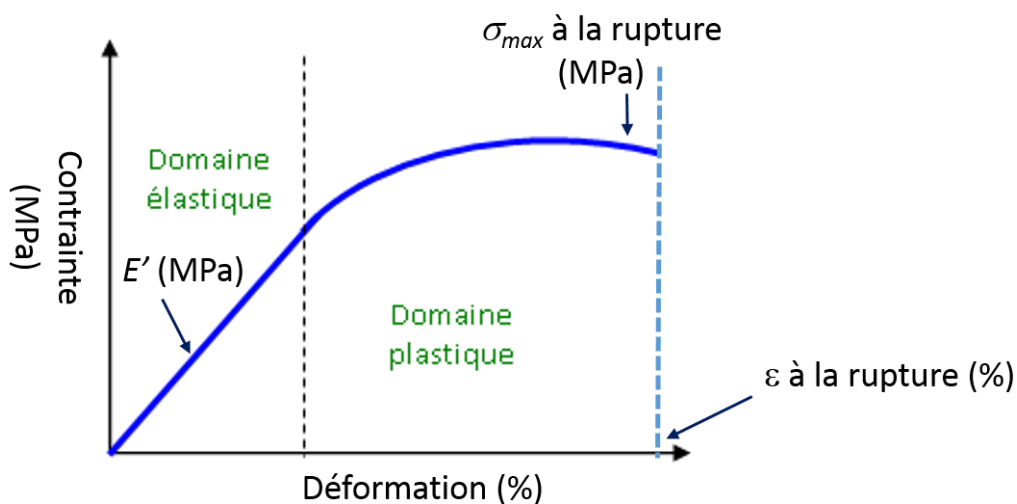


Figure 53 : Courbe "contrainte/déformation" d'un matériau soumis à un essai de traction

Le module d'Young ( $E'$ ) correspond à la tangente de la courbe de contrainte-déformation au niveau du domaine élastique du matériau analysé. L'autre zone représente une déformation non-linéaire et irréversible correspondant à une zone plastique.  $\sigma_{max}$  est la contrainte

maximale atteinte au cours d'essais de traction ou en compression avant la rupture du matériau. Plus le module d'Young est élevé, plus le matériau est rigide. Les deux paramètres  $E'$  et  $\sigma_{max}$  caractérisent la résistance mécanique du matériau.

La contrainte  $\sigma$  est proportionnelle à la déformation dans le domaine élastique selon l'équation (2.22) :

$$\sigma = E' \varepsilon \quad (2.22)$$

$E'$ : module d'Young ou module élastique (MPa) ;

$\sigma$ : contrainte (MPa) ;

$\varepsilon$ : taux de déformation que subit le matériau (%).

L'élongation (allongement) ou déformation maximale du matériau testé avant sa rupture correspond à  $\varepsilon$  (%) (Figure 52), c'est-à-dire, le taux de déformation que subit le matériau pendant l'essai de traction avant sa rupture.

#### **4.1. Mesure des performances mécaniques en traction**

Dans son principe, l'essai de traction consiste à imposer à une éprouvette élanée une vitesse d'allongement constante dans la direction de l'axe de l'éprouvette. On mesure l'évolution de la force en fonction de l'allongement de l'éprouvette. On obtient ainsi une courbe conventionnelle de traction. L'interprétation conventionnelle de l'essai de traction est effectuée en traçant l'évolution de la contrainte appliquée  $\sigma$  (MPa) (2.23) en fonction de l'allongement (2.24) :

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (2.23)$$

$F$  : force appliquée (N) ;

$S$  : surface vue par la contrainte (m<sup>2</sup>) ;

Dans notre cas, la surface vue par la contrainte (considérée constante durant l'essai de traction) est égale à la section de l'échantillon de forme rectangulaire (section = largeur x épaisseur) (m<sup>2</sup>).

L'allongement à la rupture se calcule selon l'équation (2.24) :

$$\varepsilon = 100 \times \frac{L-L_0}{L_0} \quad (2.24)$$

$\varepsilon$  : l'allongement (déformation) à la rupture (%) ;

$L$  : Longueur finale (juste avant la rupture) (mm) ;

$L_0$  : Longueur initiale de l'échantillon (mm).

#### 4.1.1. Analyse par micro-machine de traction

Des analyses en micro-machine de traction (Deben<sup>TM</sup>) (Figure 54) équipée d'une cellule de force de 2 kN ont été effectuées sur des films de chitosane de type A et B de 30 mm x 5 mm x 0,9 mm en mode statique avec une vitesse de traverse de 5 mm.min<sup>-1</sup>.

La résistance à la traction correspondant à la contrainte maximale  $\sigma_{max}$  (MPa) et la déformation à la rupture  $\varepsilon$  (%) (pourcentage d'allongement à la rupture) a été mesurée en triplicat sur chaque film. Les résultats ont été traités avec le logiciel Bluehill 2<sup>®</sup>.

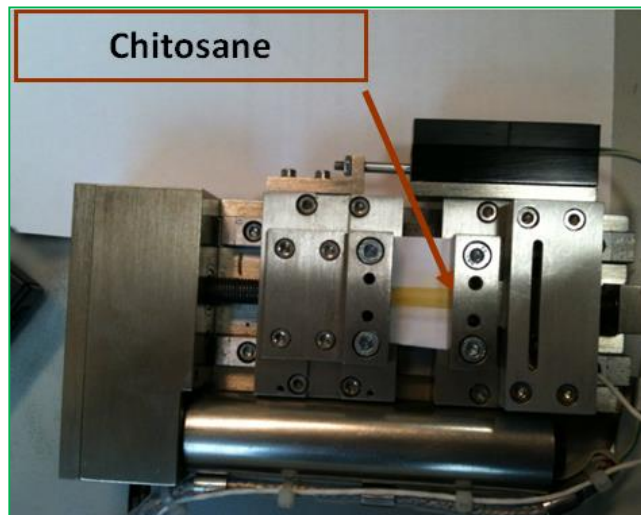


Figure 54 : Analyse par micro-machine de traction d'un film de chitosane

#### 4.1.2. Analyse par macro-machine de traction

Cette méthode est utilisée afin de caractériser mécaniquement en traction les composites.

Les échantillons doivent avoir une forme élancée avant chaque essai de traction. Cela signifie que la longueur de l'échantillon doit être au moins 5 fois supérieure à sa section. La section doit être constante sur une longueur suffisante pour obtenir un état de contrainte homogène pendant l'essai.



Pour cela, des découpes à la scie à ruban des composites obtenus ont été réalisées afin d'obtenir des spécimens homogènes de forme rectangulaire de 180 mm x 12 mm x 10 mm (Figure 55).



*Figure 55 : Exemple d'échantillon composite découpé à la scie à ruban pour des analyses en traction*

La caractérisation mécanique en traction des composites a été réalisée grâce à une machine de traction (Instron 5543) (Figure 56) équipée d'une cellule de force de 5 kN. La vitesse de déplacement de la traverse supérieure est égale à 5 mm.min<sup>-1</sup> et la longueur utile de l'échantillon est de 140 mm. Le traitement des données est effectué à l'aide du logiciel Bluehill 2®.



*Figure 56 : Dispositif de mesure en traction d'un composite*

#### 4.1.3. Analyse dynamique mécanique (DMA)

Les matériaux à base de polymères présentent un comportement de type viscoélastique. Lorsqu'ils sont soumis à une sollicitation mécanique extérieure, leur réponse comporte une composante purement élastique, et une composante visqueuse dissipative qui dépend du temps. Le principe de l'analyse dynamique mécanique, communément appelée en anglais "Dynamical Mechanical Analysis-DMA", consiste à soumettre l'échantillon à une déformation de type sinusoïdale  $\varepsilon^*$  de faible amplitude à une fréquence donnée (2.25) :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_0 \exp(i\omega t) \quad (2.25)$$

$\varepsilon_0$  : amplitude maximale de la déformation (%) ;

$i$  : nombre complexe tel que  $i^2 = -1$  ;

$\omega$  : pulsation liée à la fréquence ( $F$ ) de sollicitation avec  $\omega = 2\pi.F$  (rad.s<sup>-1</sup>) ;

$t$  : temps (s).

La contrainte complexe résultante est déphasée par rapport à la déformation d'un angle  $\delta$ . Cette contrainte complexe  $\sigma^*$  s'écrit (2.26) :

$$\sigma^* = \sigma_0 \exp(i(\omega t + \delta)) \quad (2.26)$$

$\sigma_0$  : contrainte maximale (MPa) ;

$i$  : nombre particulier tel que  $i^2 = -1$  ;

$\omega$  : pulsation liée à la fréquence ( $F$ ) de sollicitation avec  $\omega = 2\pi.F$  (rad.s<sup>-1</sup>)

$t$  : temps (s) ;

$\delta$  : déphasage entre la déformation et la contrainte.

Le module complexe se traduit alors par l'expression suivante (2.27) :

$$G^* = \frac{\sigma^*}{\varepsilon^*} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos(\delta + i \sin \delta) = G' + iG'' \quad (2.27)$$

$G'$  : module réel ou module de conservation (MPa) ;

$G''$  : module de perte ou module de dissipation (MPa).

$G'$  donne des informations sur l'élasticité ou l'énergie conservée par le matériau pendant la déformation, alors que  $G''$  décrit le caractère visqueux ou l'énergie dissipée en chaleur. Les dépendances des modules élastique et visqueux vis à vis de la fréquence sont appelées spectre mécanique. Le rapport entre le module visqueux et le module élastique est exprimé par la tangente de perte où  $\delta$  est l'angle de phase (2.28) :

$$\tan\delta = \frac{G''}{G'} \quad (2.28)$$

$G''$  : module visqueux (MPa) ;

$G'$  : module élastique (MPa).

L'évolution du facteur d'angle de perte en fonction de la température permet de mettre en évidence les relaxations mécaniques associées aux mobilités moléculaires localisées ou à grande distance des chaînes du polymère. Ces relaxations se traduisent par l'apparition de pics sur les spectres expérimentaux. La relaxation principale ou relaxation  $\alpha$  est associée au phénomène de transition vitreuse. La température de relaxation principale, est mesurée au sommet du pic de  $\tan\delta$  et est notée  $T_\alpha$  (°C). En général,  $T_\alpha$  est légèrement supérieure à la valeur de  $T_g$  (°C) mesurée par analyse calorimétrique différentielle (DSC) car ce ne sont pas les mêmes grandeurs physiques qui sont mesurées : la variation de la capacité calorifique ( $C_p$ ) dans le cas de la DSC et la mobilité moléculaire dans le cas du DMA.

L'appareil utilisé dans le cadre de cette étude est un viscoanalyseur DMA 2980 (TA Instruments, France) en mode traction. Les éprouvettes de chitosane préparées à partir de films sont de dimensions 50 mm x 10 mm x 0,9 mm (Figure 57). Une amplitude de déplacement de 10  $\mu\text{m}$  et des fréquences de 10 Hz sont utilisées lors des essais. Un seul cycle de chauffe entre 20 et 200 °C est réalisé avec une vitesse de de 10 °C.min<sup>-1</sup>.



*Figure 57 : Analyse dynamique mécanique d'un film de chitosane*

#### 4.2. Mesure des performances mécaniques en compression

Cette méthode est utilisée afin de caractériser mécaniquement en compression des composites. Les échantillons découpés à la scie à ruban font 80 mm x 50 mm x 50 mm. Les dimensions sont calculées au préalable à l'aide de l'équation d'Euler (2.29) afin d'éviter le phénomène de flambement lors des essais de compression lorsque leur charge critique est atteinte (Berthelot, 2005b) :

$$P = \frac{\pi^2 E' I}{l^2} \quad (2.29)$$

$P$  : charge admissible (N) ;

$E'$  : module d'Young (kPa) ;

$l$  : longueur de flambement de l'échantillon (mm) ;

$I$  : moment quadratique (mm<sup>4</sup>).

Le moment quadratique est calculé comme suit (2.30) :

$$I = \frac{bh^3}{12} \quad (2.30)$$

$b$  : largeur de l'échantillon (mm) ;

$h$  : longueur de l'échantillon (mm).

Les essais de compression ont été effectués avec une machine d'essai Zwick Roell équipée avec une cellule de  $\pm 20$  kN de charge. Les essais sont réalisés par déformation contrôlée avec une vitesse de tête transversale égale à 1,2 mm.min<sup>-1</sup>. Les échantillons testés sont placés entre deux plaques d'acier et la charge est appliquée sur la surface supérieure. Les plaques permettent d'obtenir un déplacement et une pression homogènes. Les résultats des essais mécaniques sont analysés sous forme de courbes contrainte-déformation de chaque échantillon. Comme pour les essais de traction (cf. Paragraphe 4.1.2.) les courbes présentent une zone de déformation élastique réversible et une zone de déformation plastique irréversible. Les mesures en compression sont réalisées selon deux axes : un axe transverse et un axe travers (Figure 58). L'axe transverse correspond au sens perpendiculaire aux fibres de tournesol, qui se sont orientées aléatoirement dans le plan horizontal durant le compactage. Quant à l'axe travers, il est parallèle aux fibres de tournesol.

La contrainte maximum admissible ( $\sigma_{max}$ ) (MPa) est évaluée dans le sens travers de compression. La limite élastique conventionnelle ( $Rp_{0,2}$  %), correspondant à la transition du domaine élastique/plastique pour 0,2 % de déformation, est évaluée après application des compressions transverses. Le module d'Young ( $E'$ ) (MPa) est déterminé dans les deux sens de compression. Les données sont collectées grâce au logiciel testXpert II.

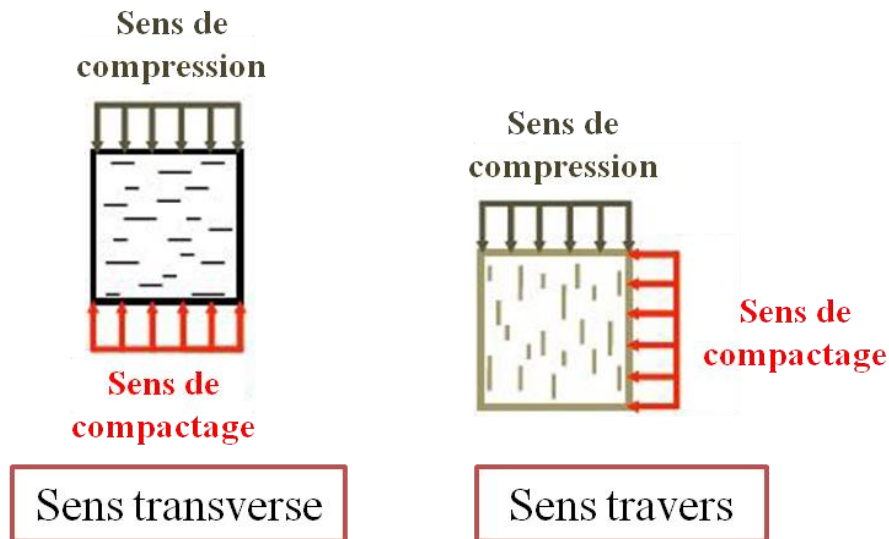


Figure 58 : Sens de compression testés sur les composites

## 5. Caractérisation thermique du liant et des composites

### 5.1. Mesure de la porosité

La porosité peut être définie comme étant la teneur d'un matériau en pores, c'est-à-dire en vides interstitiels interconnectés ou non. Elle peut être exprimée comme étant le rapport du volume de ces vides au volume total du milieu. Schoeller (1955), distingue deux catégories de pores :

- les porosités ouvertes composées de vides inter-communicants connectés à la partie extérieure du matériau,
- les porosités fermées, isolées à l'intérieur du matériau et ne permettant aucune perméabilité.

Selon Schaefer (1994), la nomenclature relative à la taille des pores est donnée par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) (Tableau 15).

**Tableau 15 : Nomenclature relative à la taille des pores**

Rayon des pores	Classe
< 0,1 µm	Microporosité
0,1 à 2 500 µm	Mésoporosité
>2 500 µm	Macroporosité

Pour estimer le taux de porosité d'un composite chitosane/broyats de tige de tournesol, il faut tout d'abord mesurer les masses volumiques des constituants du composite, à savoir, la masse volumique du liant (chitosane) et du renfort. Le renfort étant des broyats de tiges de tournesol, il faut mesurer la masse volumique de la moelle et la masse volumique de l'écorce ainsi que leur répartition massique au sein du composite. Il est alors possible de calculer le degré de porosité ( $Dp$ ) d'un composite, selon l'équation (2.31) :

$$Dp = 1 - \frac{1}{V_{\text{échantillon}}} \left[ \left( \frac{m_{\text{chitosane}}}{\rho_{\text{chitosane}}} \right) + \left( \frac{m_{\text{moelle}}}{\rho_{\text{moelle}}} \right) + \left( \frac{m_{\text{écorce}}}{\rho_{\text{écorce}}} \right) \right] \quad (2.31)$$

$V_{\text{échantillon}}$  : volume de l'échantillon ( $\text{m}^3$ ) ;

$\rho_{\text{chitosane}}$  : masse volumique du chitosane ( $\text{kg.m}^{-3}$ ) ;

$m_{\text{chitosane}}$  : masse du chitosane (kg) ;

$\rho_{\text{moelle}}$  : masse volumique de la moelle ( $\text{kg.m}^{-3}$ ) ;

$m_{\text{moelle}}$  : masse de la moelle (kg) ;

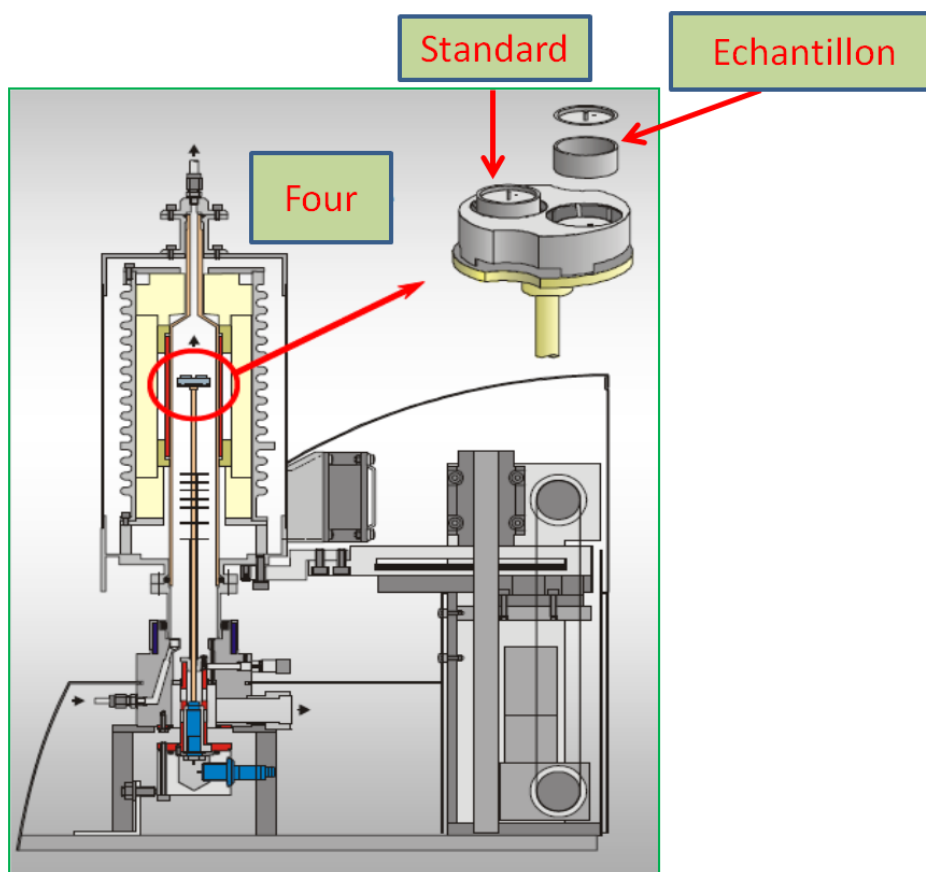
$\rho_{\text{écorce}}$  : masse volumique de l'écorce ( $\text{kg.m}^{-3}$ ) ;

$m_{\text{écorce}}$  : masse de l'écorce (kg).

## 5.2. Analyse calorimétrique différentielle (DSC)

L'Analyse Calorimétrique Différentielle à Balayage (CDB) plus communément appelée en anglais " DSC-Differential Scanning Calorimetry " est la technique la plus courante pour la caractérisation des polymères. Elle permet une analyse quantitative des transitions énergétiques subies par un matériau ou un composé et permet ainsi de déterminer et de quantifier les phénomènes endothermiques ou exothermiques qui accompagnent sa transformation ou son évolution physico-chimique.

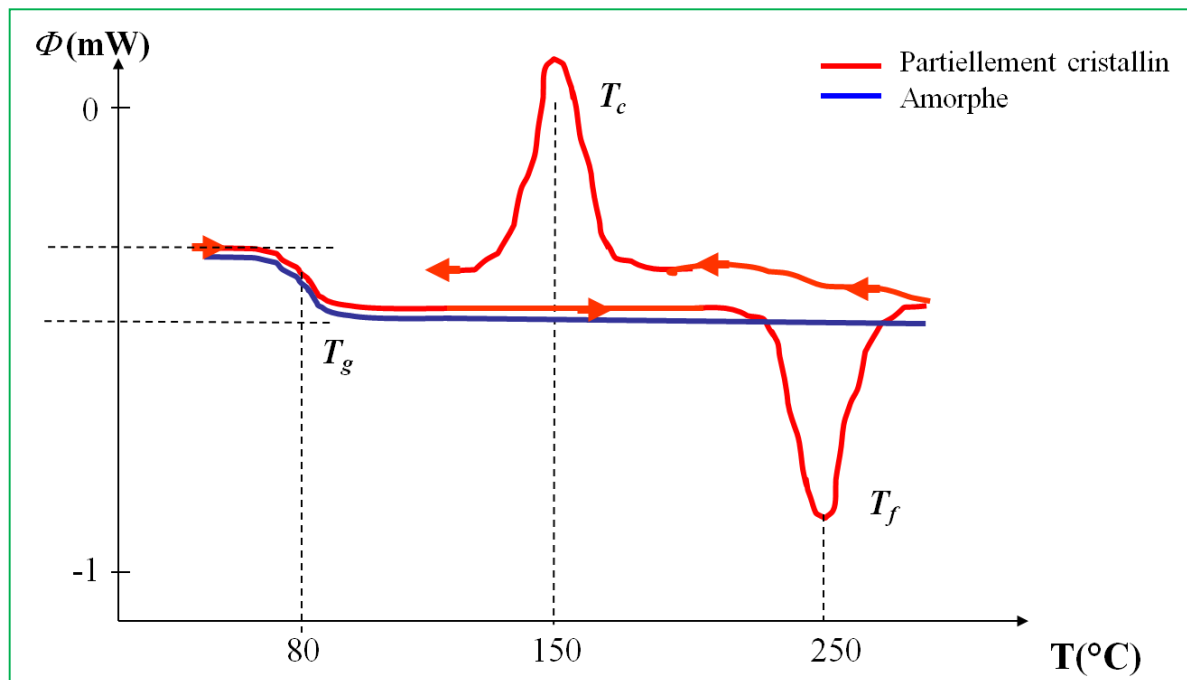
Le principe consiste à mesurer le flux de chaleur nécessaire pour maintenir le matériau à la même température qu'un échantillon de référence (standard) (Figure 59).



*Figure 59 : Représentation schématique du principe de la DSC*

L'appareil enregistre un signal proportionnel à la différence de flux de chaleur nécessaire pour maintenir le matériau et la référence inerte à la même température dans des conditions isothermes, tout en imposant une rampe de température.

Cette technique permet de détecter la variation de capacité calorifique associée au phénomène de transition vitreuse. On peut ainsi déterminer la température caractéristique de cette transition, notée  $T_g$  (en °C ou en °K) et la variation de chaleur spécifique  $\Delta C_p$  ( $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) correspondante (Figure 60).



**Figure 60 : Courbe typique de DSC.  $T_g$  représente la température de transition vitreuse,  $C_p$  désigne la capacité calorifique,  $T_f$  la température de fusion et  $T_c$  la température de cristallisation**

Le calorimètre différentiel à balayage utilisé est de type DSC 2920 (TA Instruments, France). Le four est traversé d'un flux d'azote et calibré avant chaque campagne de mesures par un standard d'indium.

Dans le but de déterminer la capacité calorifique  $C_p$  ( $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ), les échantillons (entre 5 et 20 mg) sont déposés dans des capsules en aluminium hermétiques et sont analysés en utilisant un cycle de température en deux étapes :

- équilibre en température à 0 °C pendant 2 minutes ;
- montée en température de 0 à 50 °C avec une vitesse de chauffe de  $1^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ .

La valeur du  $C_p$  ( $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) à 20 °C est déterminée grâce à l'équation suivante (2.32) :

$$C_{p(20^\circ\text{C})} = \frac{\phi_{20^\circ\text{C}}}{m \times V} \quad (2.32)$$

$\phi$  : flux de chaleur (mW) ;

$m$  : masse de l'échantillon (mg) ;



$V$  : vitesse de chauffe ( $V = 1/60 \text{ K.s}^{-1}$ ).

La température de transition vitreuse  $T_g$  (en  $^{\circ}\text{C}$  ou en  $^{\circ}\text{K}$ ) représente la transition entre les phases solides et visqueuses pour des films de polymère. Celle-ci est obtenue en utilisant un cycle de températures entre 0 et  $250^{\circ}\text{C}$  en plusieurs étapes :

- équilibre en température à  $0^{\circ}\text{C}$  de 2 minutes ;
- montée en température de 0 à  $150^{\circ}\text{C}$  avec une vitesse de chauffe de  $10^{\circ}\text{C.min}^{-1}$  ;
- équilibre en température à  $150^{\circ}\text{C}$  de 2 minutes ;
- descente en température de  $150$  à  $0^{\circ}\text{C}$  avec une vitesse de refroidissement de  $10^{\circ}\text{C.min}^{-1}$  ;
- équilibre en température à  $0^{\circ}\text{C}$  de 2 minutes ;
- montée en température de 0 à  $250^{\circ}\text{C}$  avec une vitesse de chauffe de  $10^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ .

La  $T_g$  correspond au point médian de la variation de flux de chaleur pendant le deuxième cycle de chauffage.

### **5.3. Analyses thermogravimétrique (ATG)**

Cette méthode analytique (Setaram TG-DTA 92 instrument), dont le principe est explicité au niveau du paragraphe 3.5.1., a permis de compléter la caractérisation thermique des films de chitosane via la détermination des températures de dégradation  $T_d$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) en fonction de l'élévation en température (entre  $20$  à  $1\,000^{\circ}\text{C}$ ) avec une vitesse de chauffe de  $5^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ . Cette analyse a été réalisée au sein de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand CNRS UMR 6296.

### **5.4. Méthode du Flash Laser**

La diffusivité thermique, qui caractérise l'aptitude d'un matériau à diffuser la chaleur, est une propriété intervenant dans tous les processus de transfert de chaleur pour lesquels la température varie avec le temps (Hay et al, 2004). La connaissance de ce paramètre est essentielle pour résoudre de nombreux problèmes de transfert thermique. Elle permet en outre d'accéder indirectement à la conductivité thermique lorsque la capacité thermique massique et la masse volumique sont connues.

Dans son principe, cette méthode impulsionnelle consiste à soumettre la face avant d'un échantillon plan à une impulsion de flux de chaleur de courte durée et à observer l'évolution temporelle de la température (appelée thermogramme) en un ou plusieurs points de l'échantillon (Figure 61) (Degiovanni, 1977).

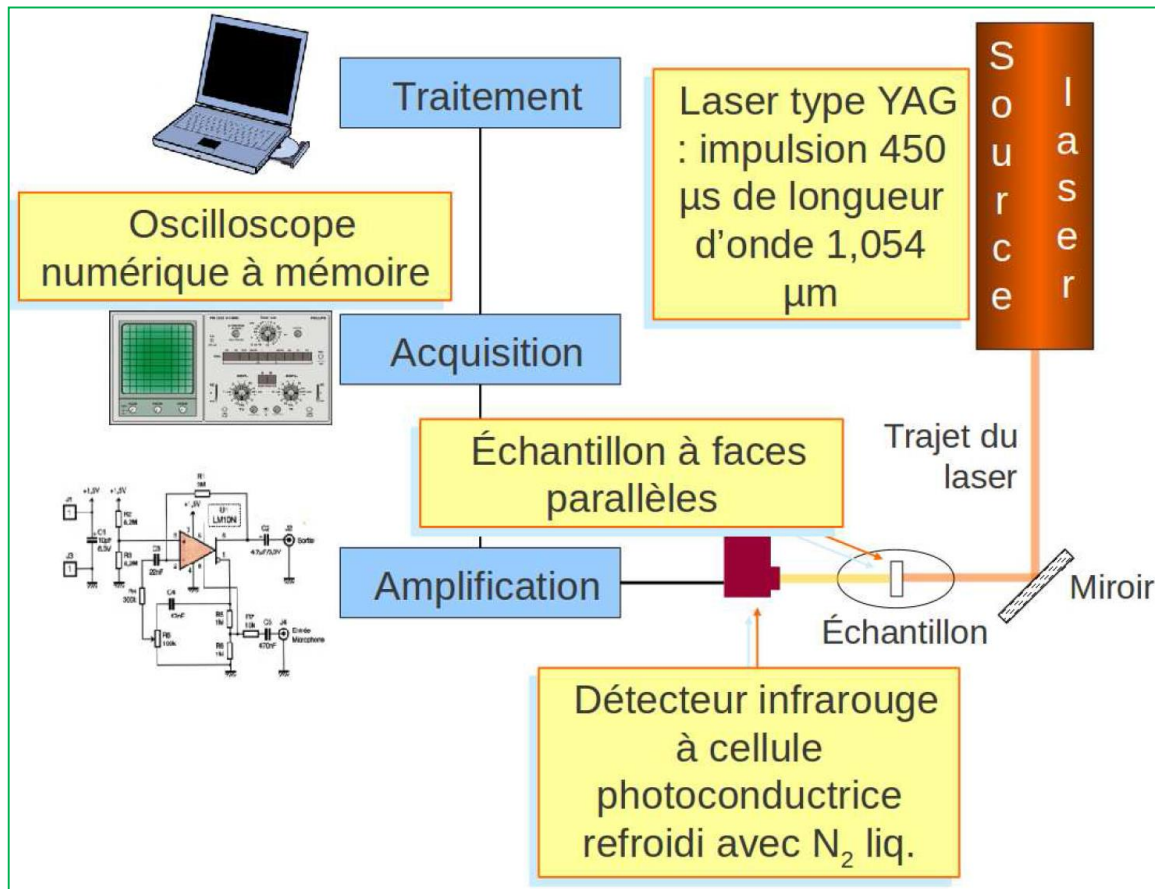


Figure 61 : Principe de la méthode Flash Laser

Cette méthode permet d'évaluer la diffusivité thermique ( $\alpha$ ) ( $\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$ ) des films de polymère de 1 à 8 mm d'épaisseur. En supposant que les échantillons de chitosane se comportent comme un fluide homogène, et en connaissant leur masse volumique ( $\text{kg}.\text{m}^{-3}$ ) et leur  $C_p$  ( $\text{J}.\text{kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ). La conductivité thermique ( $\lambda$ ) (Figure 62) peut être évaluée selon l'expression (2.33) :

$$\lambda = \alpha \rho C_p \quad (2.33)$$

$\lambda$  : conductivité thermique ( $\text{W}.\text{m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) ;

$\alpha$  : diffusivité thermique ( $\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$ ) ;

$\rho$  : masse volumique apparente ( $\text{kg}.\text{m}^{-3}$ ) avec  $\rho = \frac{m}{v}$  ;

$m$  : masse de l'échantillon (kg) ;

$v$  : volume de l'échantillon ( $\text{m}^3$ ) ;

$C_p$  : capacité calorifique ( $\text{J}.\text{kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ).

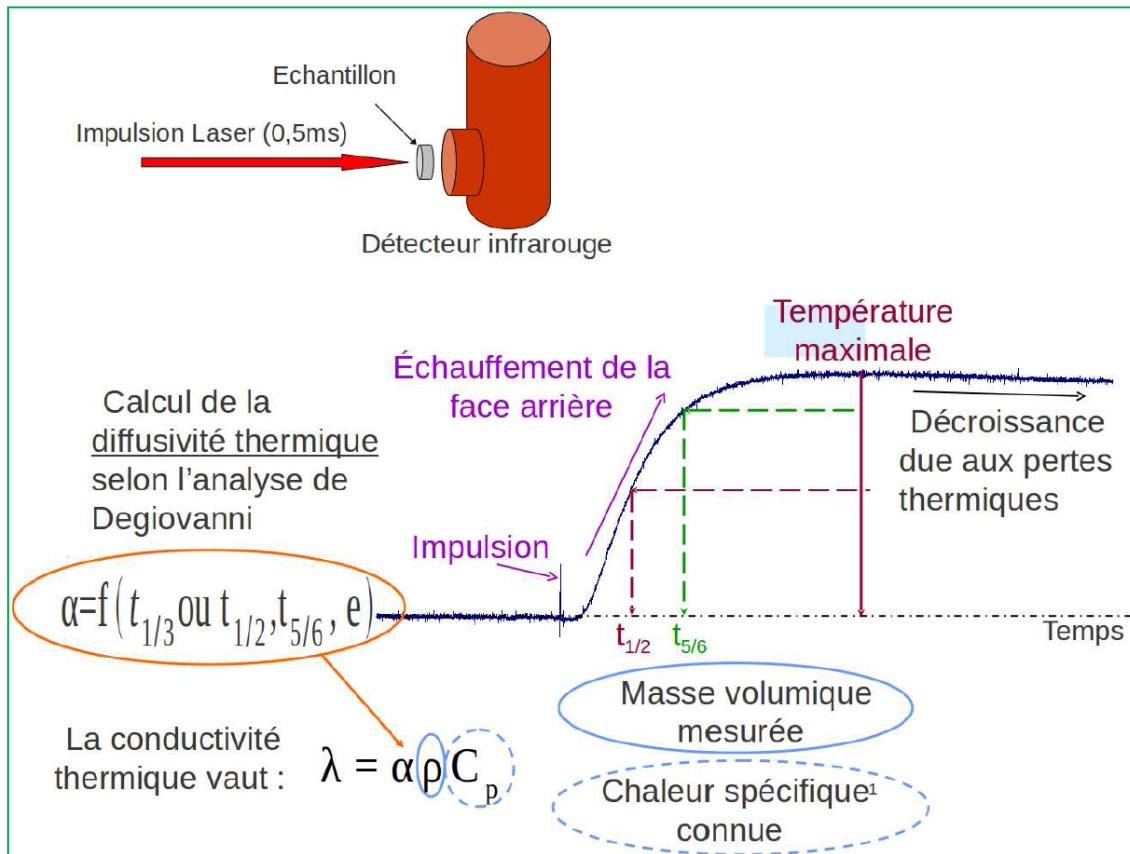


Figure 62 : Mesure de la conductivité thermique via la méthode Flash Laser

C'est par cette méthode indirecte que la conductivité thermique des films de chitosane de 0,9 mm d'épaisseur a été évaluée à l'aide d'un appareil de type Quantel au niveau du laboratoire du Groupe d'Etude des Matériaux Hétérogènes (GEMH-ENSCI EA 3178) à Limoges.

### 5.5. Méthode du Fil Chaud

Le transfert thermique dans les milieux poreux secs peut se faire :

- par conduction à travers la phase solide du matériau ;
- par convection dans les pores du matériau ;
- par rayonnement entre les parois des pores du matériau.

Le pouvoir isolant ou conducteur des matériaux de construction est généralement caractérisé par leur conductivité thermique  $\lambda$  exprimée en  $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . En effet, dans la plupart des cas, on considère que les transferts thermiques par convection et rayonnement au sein du matériau sont négligeables par rapport au transfert par conduction.

La technique du Fil Chaud (Figure 63) est la méthode transitoire classique de mesure de la conductivité thermique de matériaux isolants. Le dispositif est constitué d'une sonde à chocs thermiques, à placer entre deux échantillons identiques du matériau à caractériser, d'un boîtier d'acquisition électronique et d'un logiciel de type interface graphique pour piloter les essais et traiter les résultats. Le principe de la sonde à chocs est de produire localement un échauffement faible du matériau (quelques degrés au-dessus de la température ambiante) et de mesurer cette élévation de température au cours du temps (durée de quelques minutes) au moyen de deux thermocouples (Franco, 2007).

Par un traitement mathématique de ce signal intégré dans le logiciel fourni, l'identification de la conductivité thermique est réalisée. L'échantillon à analyser avec cette méthode doit mesurer au moins 60 mm x 40 mm. La plage de conductivité du Fil Chaud est de 0,02 à 5  $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  avec une précision des mesures de 5 % et une reproductibilité de 3 %.

Ce principe de sonde et de dispositif a été développé par le CSTB (Centre Scientifique et Technique du Bâtiment). Il dérive également de la norme ASTM D5930-97 et de la recommandation RILEM AAC 11-3 (NEOTIM, 2014).



**Figure 63 : Mesure de la conductivité thermique au sein d'un composite à l'aide du Fil Chaud**

La caractérisation thermique de différents composites a été effectuée par mesure de la conductivité thermique ( $\lambda$ ) ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) en utilisant un appareillage de type NEOTIM FP2C. Un poids de 500 g est posé sur les échantillons avant chaque mesure afin d'améliorer le contact entre les deux échantillons et le Fil Chaud (Figure 63). Une valeur moyenne de  $\lambda$  a été déterminée à partir de cinq mesures de 80 s sur chaque type d'échantillon à température ambiante ( $20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}$ ) et à 40 % en humidité relative.

## 6. Caractérisation acoustique des composites

Le coefficient d'absorption acoustique représente la capacité d'un revêtement à absorber l'énergie d'une onde sonore. Ce chiffre varie de 0 à 1. Plus il est proche de 1, plus le matériau est absorbant. Le coefficient d'absorption acoustique de plusieurs échantillons composites a été déterminé en utilisant la méthode du tube d'impédance (Tube Brüel & Kjær, 4206) (Figure 64) en s'inspirant de la norme ISO 10534-2 : 1998 (ISO, 2014).



*Figure 64 : Dispositif du tube d'impédance (El Hajj et al, 2011)*

Les mesures du coefficient absorption acoustique via le tube d'impédance sont basées sur la méthode de mesure de transfert d'ondes acoustiques à l'aide de deux microphones. En effet, une onde acoustique est générée à une extrémité du tube par un haut-parleur.

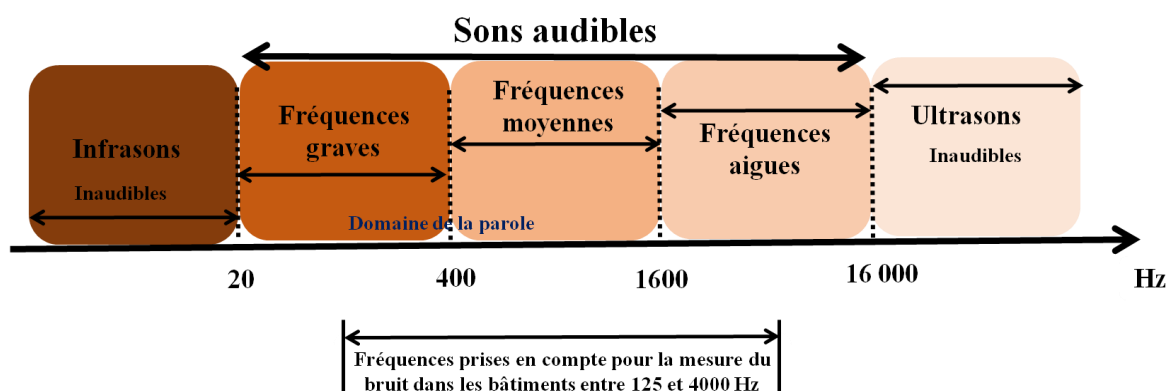
L'onde peut être considérée comme une onde plane si la fréquence est inférieure à une limite de fréquence déterminée par le diamètre du tube. Après réflexion sur la surface du matériau à l'autre extrémité du tube, le champ acoustique créé dans le tube est un champ acoustique stationnaire et dépend du coefficient de réflexion à la surface du matériau. Les deux microphones mesurent le champ sonore dans deux positions différentes. Le haut-parleur peut être alimenté avec un signal de bruit blanc. La pression incidente et celle réfléchie sont enregistrées par les microphones et sont ensuite traitées pour en déduire le coefficient d'absorption de l'échantillon dans une bande de fréquence. La calibration du tube est réalisée à l'aide de mousse de mélamine.

Les composites ont été découpés, à l'aide d'emportes pièce circulaires, afin d'obtenir un diamètre de 29 mm et une épaisseur moyenne de 13 mm permettant la mesure dans le tube d'impédance (Figure 65).



*Figure 65 : Echantillons de composites (chitosane/broyats de tiges de tournesol) préparés pour des mesures acoustiques*

Ces échantillons composites sont d'abord placés à l'extrémité du tube d'impédance et sont soutenus par une surface rigide. La bande de fréquence utile est comprise entre 500 Hz et 6 400 Hz et fait partie de la gamme de fréquences prises en compte pour la mesure du bruit dans les bâtiments (Figure 66). Les résultats obtenus sont traités par le logiciel Matlab. Ces essais ont été réalisés au sein du Laboratoire DRIVE (ISAT) de l'université de Bourgogne à Nevers.



*Figure 66 : Gamme de fréquences en Hz prises en compte dans le bâtiment*

## 7. Caractérisation de l'interface liant/renfort

### 7.1. Suivi de pénétration du chitosane au niveau du renfort par marquage

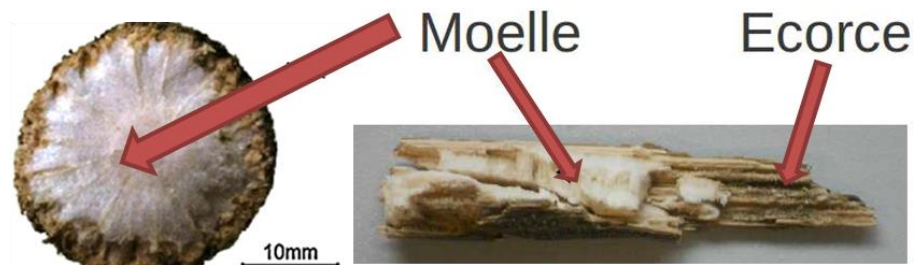
La pénétration du liant à base de chitosane dans le renfort a été suivie par marquage à la Rhodamine  $\beta$ -isothiocyanate (cf. paragraphe 2.2) du chitosane et par observation en microscopie photonique des composites obtenus avec ce liant marqué.

## 7.2. Microscopie optique

Des composites ont été découpés au scalpel sur différents endroits. Les observations des interfaces sont réalisées au grossissement 6,3 à l'aide d'une loupe binoculaire (Olympus).

## 7.3. Microscopie électronique à balayage

Afin de mieux comprendre les interactions liant/renfort, une étude de la microstructure des broyats de tiges de tournesol a été réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB, Jeol 820) après séparation par découpe des deux parties constituant la tige, à savoir, la moelle et l'écorce (Figure 67).



*Figure 67 : Composants de la tige de tournesol*

Le principe du MEB est le suivant : un faisceau d'électrons dits " primaires " est produit par un canon à électrons placé dans une colonne sous vide secondaire. Le faisceau est focalisé grâce à des lentilles électromagnétiques et dévié par les bobines de balayage de façon à lui permettre de balayer la zone de l'échantillon à observer. Les électrons primaires vont interagir avec les atomes de surface de l'échantillon selon trois types d'interactions :

- les électrons primaires interagissent avec les électrons du nuage électronique des atomes de surface. Ceux-ci, dits " secondaires " vont être éjectés et récupérés par un détecteur d'électrons secondaires. Ces électrons sont très sensibles aux variations de surface de l'échantillon et donnent donc des informations sur sa topographie ;
- les électrons primaires percutent les noyaux atomiques et sont rétrodiffusés. Ces électrons rétrodiffusés sont sensibles au numéro atomique des atomes rencontrés et donnent alors des informations sur l'homogénéité chimique de l'échantillon.



L'observation des images obtenues par le détecteur d'électrons rétrodiffusés se fait par contraste de phase ;

- les interactions électrons – matière entraînent l'ionisation des atomes de surface. Le retour à l'équilibre se fait par l'émission de photons caractéristiques des atomes ce qui permet de connaître les éléments chimiques constituant la surface du matériau si le microscope est équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie.

La profondeur de pénétration des électrons primaires est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. La résolution d'un microscope électronique est de 20 nm et l'on peut obtenir des images à un grossissement pouvant aller jusqu'à 300000 fois. Il faut cependant que le matériau observé soit conducteur. C'est la raison pour laquelle les échantillons de moelle et d'écorce sont tout d'abord métallisés par un dépôt physique en phase vapeur (PVD) d'une mince couche d'or puis sont observés à l'aide d'un détecteur d'électrons secondaires afin d'avoir le maximum d'informations sur leurs structures. La plage de grossissement couverte lors de nos analyses était comprise entre 200 et 15 000. La distance de travail utilisée était de 22 mm et le potentiel d'accélération de 10 kV.

## **8. Analyses numériques et modélisation**

### **8.1. Optimisation de la mise en œuvre des composites via la réalisation d'un plan d'expérience composite centré**

Afin de trouver les meilleures valeurs des paramètres de fabrication des composites " chitosane/broyats de tiges de tournesol " influant sur les propriétés thermiques et mécaniques, à savoir :

- la granulométrie des particules ;
- le ratio massique liant/renfort ;
- la contrainte de compactage,

et dans le but de minimiser le nombre d'essais de fabrication, le plan d'expérience composite centré a été choisi.

Le plan utilisé est constitué de 14 essais correspondant à  $N$  (2.34) :

$$N = 2n + 2^n = 14 \quad (2.34)$$



$n$  : nombre de paramètres du plan ; dans notre cas  $n = 3$

Le point central du plan d'expérience (niveau 0) (Tableau 16) a été répété 10 fois.

Ce plan permet d'évaluer non seulement les effets linéaires mais aussi d'éventuels effets quadratiques ainsi que les effets d'interaction entre les différentes variables opératoires.

Les paramètres constituant ce plan sont de deux types : les paramètres variables (variables opératoires), avec la granulométrie ( $Gr$  en mm), le ratio massique liant / renfort ( $R$  en % ) et la pression de compactage ( $PC$  en kPa), et les paramètres étudiés avec le module d'Young ( $E'$  en MPa), la contrainte maximale ( $\sigma_{max}$  en MPa) en traction et en compression et la conductivité thermique  $\lambda$  ( $W.m^{-1}.K^{-1}$ ).

Ce plan est réalisé avec 5 niveaux par facteur (Tableau 16). Les résultats sont exploités par le logiciel statistique R 2.15.2 (R Core Team, 2012).

La détermination des *optima* à la fois en isolation thermique et en résistance mécanique a pu être réalisée en utilisant un modèle quadratique avec interactions.

**Tableau 16 : Domaine de variations des paramètres opératoires du plan composite centré.** *Gr* : Granulométrie des broyats de tiges de tournesol, *R* : ratio massique chitosane/broyats de tiges de tournesol, *PC* : pression de compactage lors de la préparation des composites chitosane/broyats de tiges de tournesol

Niveaux	Gr (mm)	R (%)	PC ( $10^{-3}$ MPa)
+1,68	6,3	15,3	574
+1	5	13,3	373
0	3,125	10	156
-1	2	6,6	32
-1,68	1,6	4,3	1

## 8.2. Formulation du liant via la réalisation d'un plan d'expérience factoriel fractionnaire

Pour trouver les meilleures formulations de liant qui affectent les propriétés mécaniques, à savoir, le rapport "liant / broyats tiges de tournesol" et les synergies éventuelles, un plan expérimental factoriel fractionnaire a été choisi. Les plans factoriels fractionnaires sont des plans factoriels qui permettent d'étudier tous les facteurs mais dont le nombre d'essais est réduit par rapport au plan factoriel complet. Le plan choisi est un plan fractionnaire ( $1/2$ ) d'un plan factoriel  $2^6$  (64 essais) soit  $2^5$  (32 essais expérimentaux).

Les facteurs de ce plan sont :

- 1- le chitosane ;
- 2- l'amidon ;
- 3- le guar ;
- 4- l'alginate ;
- 5- la génipine.

Le plan généré comprend 6 facteurs étudiés chacun à deux niveaux. Pour répondre à notre besoin (quatre facteurs à 2 niveaux et un facteur à 4 niveaux) (Tableau 17), deux des facteurs ont été combinés ensemble. Le Tableau 18 donne la clé d'obtention des 4 niveaux à partir des 2 facteurs initiaux ( $F_1$  et  $F_2$ ).

**Tableau 17 : Domaine de variations des paramètres opératoires du plan factoriel fractionnaire**

Facteur	Niveau	Liant/Renfort % (m/m)
Chitosane	4	4,38 ; 3,28 ; 2,19 ; 1,09
Alginate	2	2,92 ; 1,46
Amidon	2	2,92 ; 1,46
Guar	2	2,92 ; 1,46
Genipine	2	$1,25 \cdot 10^{-4}$ ; $0,62 \cdot 10^{-4}$

**Tableau 18 : Combinaison de 2 facteurs initiaux ( $F_1$  et  $F_2$ ) pour l'obtention des 4 niveaux de chitosane**

$F_1$	$F_2$	$F_{\text{résultant}}$
0	0	0
0	1	1
1	0	2
1	1	3

Deux variables ont été modélisées afin d'étudier leur optimum avec cette conception expérimentale : le module d'Young  $E'$  (MPa) et la contrainte maximale  $\sigma_{\max}$  (MPa) en traction. Les résultats ont été analysés par le logiciel statistique R 2.15.2 (R Core Team, 2012).

### **Chapitre 3 : Résultats et discussion**

Ce travail de thèse a pour but la formulation de polysaccharides à propriétés liantes dans l'optique de développer un matériau isolant 100 % biosourcé à partir de sous-produits agricoles (broyats de tiges de tournesol). Les résultats obtenus peuvent être scindés en plusieurs parties qui constituent les différents sous-chapitres de cette partie du manuscrit :

- la mise en place d'une stratégie de caractérisation du liant candidat, à savoir, le chitosane en solution et sous forme de films ;
- la mise en place d'une stratégie de caractérisation du renfort, à savoir, les broyats de tiges de tournesol, par la mesure des propriétés physico-chimiques de la moelle et de l'écorce (propriétés thermiques et mécaniques, densité, microstructure, dosage des constituants biochimiques) ;
- la mise en place d'une stratégie de conception et de caractérisation (caractérisations mécanique et thermique) de composites chitosane-broyats de tiges de tournesol via l'élaboration d'un plan d'expérience composite centré ;
- la mise en place d'une stratégie de caractérisation de l'interface liant/renfort du composite chitosane/broyats de tiges de tournesol par marquage du liant et suivi de sa pénétration au niveau des cellules végétales ;
- la mise en place d'une stratégie de formulation du liant pour optimiser ses performances mécaniques au sein du matériau composite isolant grâce à la réalisation d'un plan d'expérience factoriel fractionnaire.

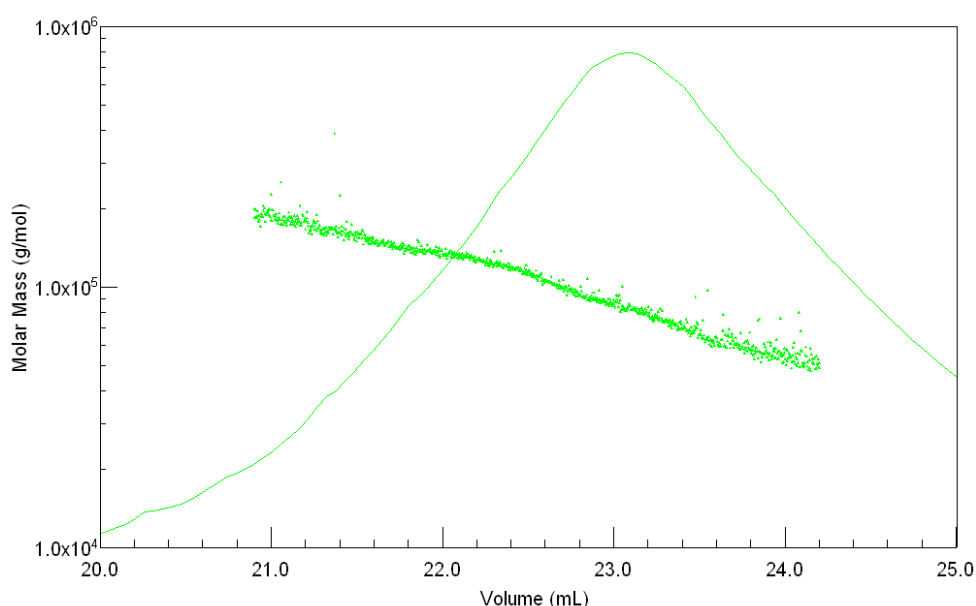
## 1. Caractérisation du liant à base de chitosane

Dans l'optique de développer un composite isolant biosourcé, les polymères polysaccharidiques occupent une place de choix pour lier des sous-produits végétaux. Parmi eux, le chitosane a été choisi du fait de ses propriétés liantes exceptionnelles sur des matériaux végétaux (bois) et métalliques (aluminium) (Umemura et al, 2003 ; 2010 ; Patel et al, 2013 a, b, c).

Le chitosane utilisé dans cette étude a un degré de désacétylation (*DD*) de 90 %. Sa caractérisation par HPLC SEC MALLS a permis de déterminer sa masse moléculaire à 98,42 kDa (Figure 68), son indice de polydispersité ( $M_w/M_n$ ) à  $1,135 \pm 0,075$  et son rayon de giration à 38 nm.

Ce résultat est en accord avec les données de la littérature puisque les chitosanes commerciaux ont en général des masses moléculaires comprises entre 100 et 3000 kDa en fonction des procédés mis en œuvre pour leur extraction et leur désacétylation (Crini et al, 2009).

Afin d'appréhender son utilisation au sein d'un matériau composite et évaluer ses performances avant formulation, le chitosane en solution, a été caractérisé pour ses propriétés d'écoulement, de mouillabilité et de pénétration dans le renfort (broyats de tige de tournesol). Il a également été caractérisé mécaniquement, thermiquement et acoustiquement sous forme de films.



**Figure 68 : Détermination de la masse molaire du chitosane par SEC MALLS**

## **1.1. Propriétés du chitosane en solution**

Les solutions de chitosane étudiées durant cette thèse ont des concentrations se situant entre 4 et 9 % (m/v). Ces concentrations ont été choisies comme étant celle développant les meilleures propriétés adhésives (4 % m/v) et celle correspondant à la limite de solubilité du chitosane (9 % m/v) (Umemura et al, 2009 ; Patel et al 2013b).

Une solution d'acide acétique a été choisie pour solubiliser le chitosane afin d'optimiser ses propriétés mécaniques et ses propriétés liantes comme décrit par (Matsuo et al, 2010 ; Park et al, 2000 ; Park et al, 2002 ; Patel et al 2013b, 2013c).

### **1.1.1. Propriétés rhéologiques**

Afin d'appréhender les propriétés d'écoulement des solutions de chitosane pour définir leurs conditions futures de mises en œuvre, leur caractérisation rhéologique a été réalisée.

D'une manière générale, la viscosité des solutions de chitosane est liée à la conformation des chaînes macromoléculaires en solution. La viscosité dépend du *DD* mais aussi du pH car ces deux paramètres déterminent la densité de charge sur la chaîne de polymère. Lorsque celle-ci est élevée, la conformation des macromolécules est très étendue en raison des phénomènes de répulsion des charges et la viscosité des solutions est importante. En revanche, lorsque le polymère est peu chargé les chaînes macromoléculaires sont sous forme de pelotes statistiques caractérisées par une faible viscosité (phénomène d'interactions entre les chaînes) (Crini et al, 2009). Plus le pH est bas et plus la viscosité est forte (Crini et al, 2009). Cette viscosité augmente également avec la concentration et elle est fonction de la masse moléculaire ( $M_w$ ) des chaînes macromoléculaires. Comme pour les autres polysaccharides, la viscosité diminue lorsque la température augmente (Crini et al, 2009).

Le comportement rhéologique de solutions de chitosane à différentes concentrations (4 et 9 %) et pour un pH compris entre 4,5 et 5 a été analysé pour des taux de cisaillement allant de 0,01 à 100 s<sup>-1</sup> (Figure 69). Cette information est importante dans le domaine des adhésifs/liants où le chitosane est employé sous la forme de solutions (Garcia et al, 2004 ; Patel et al, 2013b ; Umemura et al, 2010 ; Peshkova et al, 2003 ; Silva-Weiss et al, 2013). Dans la gamme de températures testées (15, 20 et 30 °C) la température s'est révélée avoir peu d'impact sur la viscosité des solutions. Par contre, comme décrit par d'autres auteurs, on constate que la viscosité apparente des solutions augmente significativement avec la concentration (Cho et al, 2006 ; Desbrières, 2002 ; El-hefian et al, 2010 ; Kienzle-Sterzer et al, 1985).

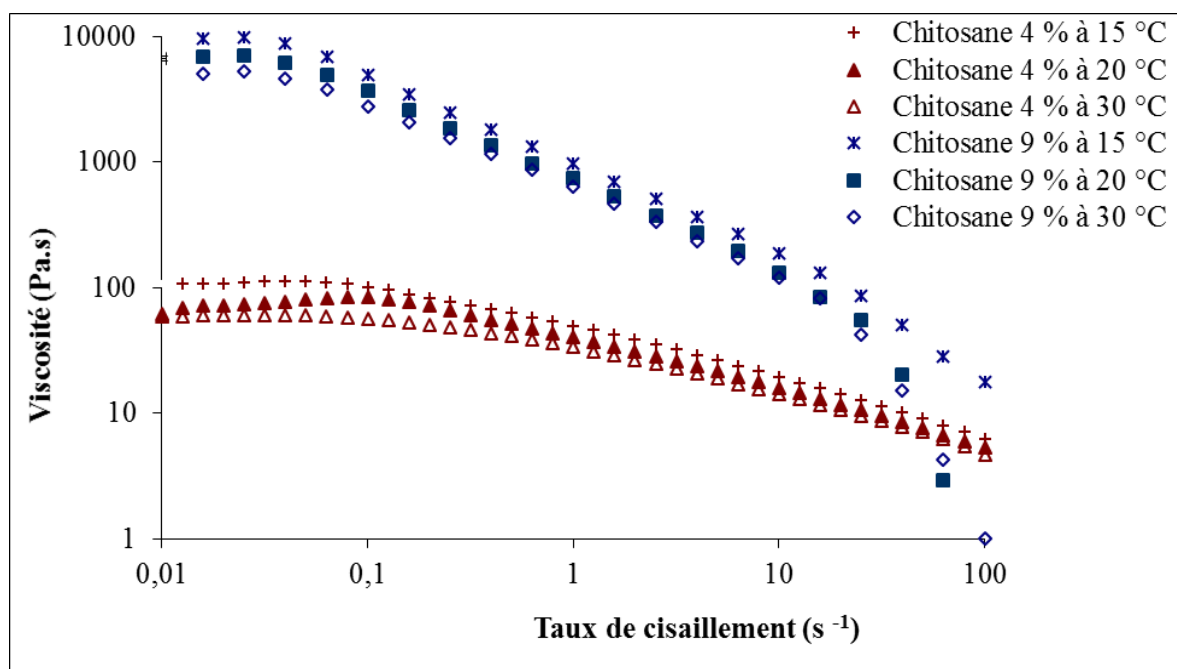


Figure 69 : Variation de la viscosité (Pa.s) en fonction du taux de cisaillement ( $s^{-1}$ ) et de la température ( $^{\circ}C$ )

Les courbes obtenues présentent un comportement rhéofluidifiant plus ou moins marqué en fonction de la concentration des solutions. En effet, on constate qu'en dessous d'une valeur critique à faible taux de cisaillement ( $<0,01 s^{-1}$  pour les solutions à 9 % et  $0,1 s^{-1}$  pour celles à 4 %), les courbes d'évolution de la viscosité présentent une première région qualifiée de plateau newtonien. Dans cette région, la viscosité apparente conserve une valeur constante. Cette valeur qui n'évolue plus et qui est spécifique de la concentration est identique à la valeur  $\eta_0$  (viscosité à cisaillement nul) obtenue avec le modèle de Williamson à respectivement :  $\eta_0 = 90,2 \text{ Pa.s}$  et  $\eta_0 = 7132 \text{ Pa.s}$  pour les solutions à 4 et 9 %.

Au-dessus des valeurs de cisaillement propres à ces plateaux newtoniens, on observe une région de fluidification par cisaillement. Dans cette région, la viscosité apparente diminue lorsque le taux de cisaillement augmente suivant une loi de puissance. Ce genre de comportement reflète l'influence du cisaillement sur l'enchevêtrement des chaînes de chitosane. Au-dessus d'un certain seuil, le cisaillement tend à séparer les chaînes de polymère et, par conséquent, la viscosité diminue jusqu'à ce qu'une valeur minimale soit atteinte. Ce comportement est qualifié de rhéofluidifiant (Calero et al, 2010).

En effet, lorsque la concentration de chitosane augmente, les enchevêtrements et les interactions hydrophobes inter ou intrachâînes entre les groupes acétyle sont plus importantes

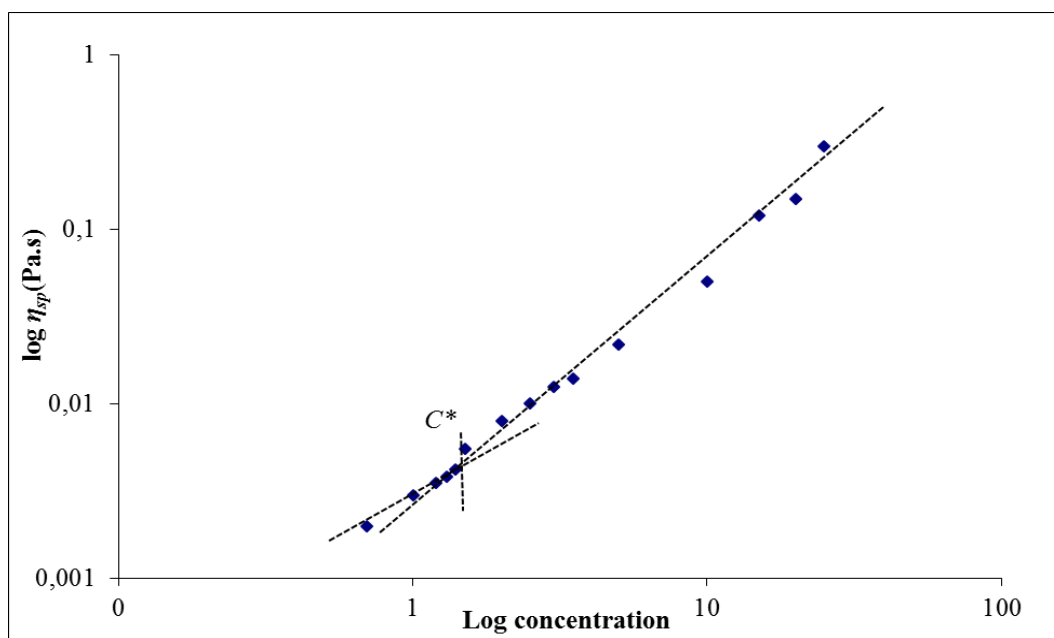
(Payet, 2005). L'existence de ces interactions hydrophobes pour les solutions de chitosane ont fait l'objet de plusieurs études (Amiji, 1995 ; Argüelles-Monal et al, 1998 ; Desbrières 2004). A concentration élevée, les interactions hydrophobes s'établissent entre les chaînes qui s'enchevêtrent. Sous l'effet du cisaillement, il y a réorganisation des liaisons pour former plutôt des liaisons hydrophobes intrachânes ce qui explique le phénomène de rhéofluidification. A faibles concentrations, les interactions hydrophobes se forment plutôt entre les monomères d'une même chaîne. Sous l'effet du cisaillement, le comportement rhéofluidifiant est donc moins important (Payet, 2005). Ce comportement est déjà abondamment décrit dans la littérature sur des solutions de chitosane à des concentrations supérieures à 0,5 % (m/v) (Desbrières, 2002 ; El-Hefian et al, 2010 ; Kienzle-Sterzer et al, 1985) mais également sur des solutions d'autres polysaccharides tels que l'alginate, la carboxyméthylcellulose et l'hydroxyéthylcellulose (Braun et Rosen, 2014).

Les valeurs élevées de  $\eta_0$  obtenues pour les solutions de chitosane à 4 % ou 9 % suggèrent une étape d'agitation du liant faiblement concentré à température ambiante afin de faire diminuer sa viscosité et faciliter le mélange avec les broyats de tiges de tournesol lors de la préparation des composites.

Dans une seconde étape, la viscosité spécifique de solutions de chitosane (entre 0,1 et 9 % m/v) variablement concentrées a été mesurée pour évaluer la concentration critique d'enchevêtrement ( $C^*$ ).  $C^*$  ( $\text{g.L}^{-1}$ ) est déduite du tracé en échelle logarithmique de la viscosité spécifique par rapport à la concentration du polymère. La rupture de la pente donne accès à  $C^*$  (Figure 70). Cette concentration seuil permet de définir la limite entre le régime dilué et le régime semi dilué c'est-à-dire la limite de concentration à partir de laquelle les macromolécules interagissent les unes avec les autres dans la solution et s'enchevêtrent.  $C^*$  a été évaluée à  $1,45 \text{ g.L}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$  (Figure 70). Cette valeur est similaire à celle déterminée par Argüelles-Monal et al (1998) sur un chitosane ayant une masse moléculaire de 230 kDa et un  $DD$  de 80 %. Elle est également supérieure à la  $C^*$  rapportée par Desbrières (2002) ( $1,05 \text{ g.L}^{-1}$ ) sur un chitosane ayant une masse moléculaire de 193 kDa et un  $DD$  de 88 %. Enfin, Hwang et Shin (2000) et Calero et al (2010) ont déterminé des  $C^*$  à respectivement 2,8 et  $3,1 \text{ g.L}^{-1}$  sur du chitosane à 190 kDa et 85 % de  $DD$ .

La présence de charges cationiques en quantité plus importante du fait d'un  $DD$  d'environ 90 % peut en partie expliquer que les enchevêtrements apparaissent à une concentration inférieure pour le chitosane étudié ici par rapport à ceux rapportés par Hwang et Shin (2000)

et Calero et al (2010). Cette charge plus importante entraîne un plus grand étirement du polymère et donc une concentration d'enchevêtrement plus faible. Outre cette spécificité liée à la molécule utilisée, des méthodologies d'évaluations de la  $C^*$  peuvent également expliquer ces différences entre les données de la littérature comme rapporté par Desbrières (2002).



**Figure 70 : Détermination de la concentration critique de recouvrement  $C^*$**

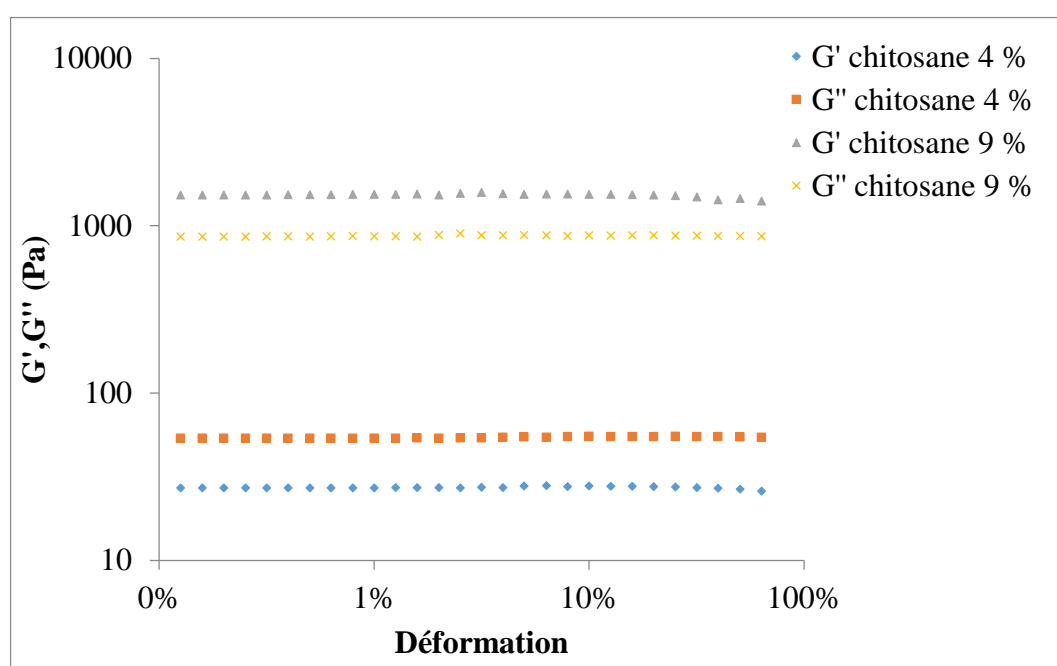
Dans le but de compléter cette étude rhéologique, des analyses en mode oscillatoire ont été réalisées sur des solutions à 4 % et 9 %. Les mesures en mode dynamique (ou oscillatoire) permettent d'appliquer des déformations faibles de sorte que la linéarité entre la contrainte et la déformation soit respectée. Le principe consiste à soumettre l'échantillon à une déformation sinusoïdale au cours du temps. Les mesures viscoélastiques dynamiques ont été réalisées en utilisant le rhéomètre AR-G2 (TA Instruments, France) à géométrie plan/plan. Elles ont permis de caractériser le comportement viscoélastique des solutions de chitosane 4 % et 9 % (m/v) en mesurant les modules de conservation (ou module élastique)  $G'$  (Pa) et de perte (ou module visqueux)  $G''$  (Pa).

Les résultats des essais de cisaillement oscillatoire ont montré que les solutions de chitosane à 4 et 9 % présentent une région viscoélastique linéaire jusqu'à 100 % de déformation (Figure 71). Les courbes obtenues à 20 °C (Figure 71) mettent en évidence le facteur de perte ou la



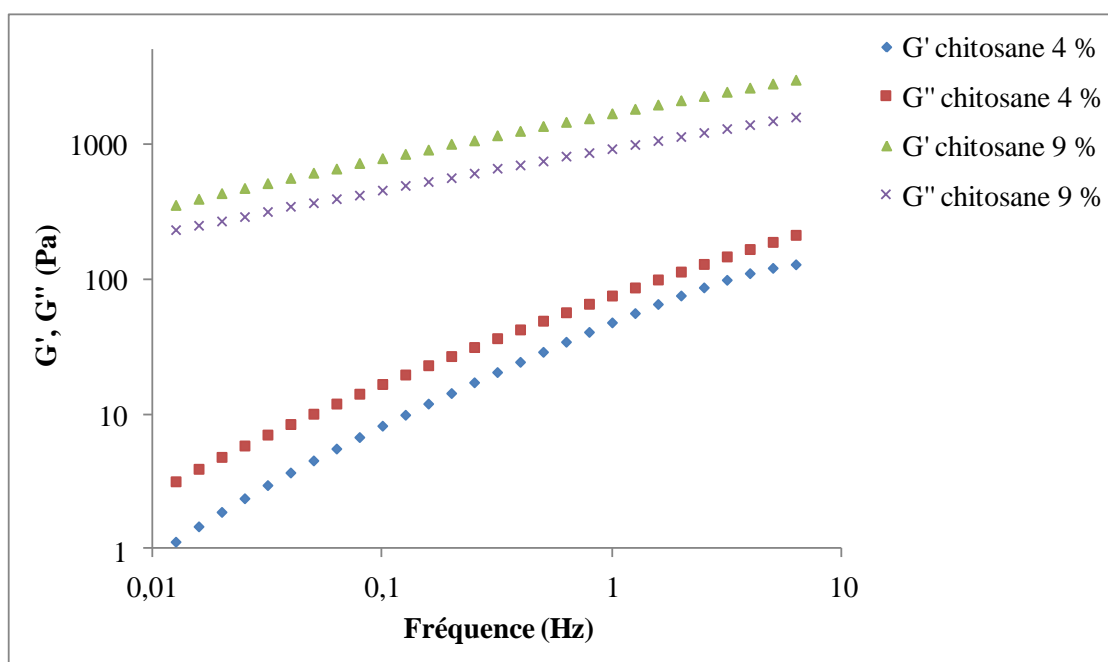
$\tan\delta$ , égale à  $G''/G'$ , qui est de 2 pour les solutions de chitosane à 4 %, alors que ce rapport est proche de 0,5 pour la solution de chitosane à 9 %.

Ce rapport permet de mesurer l'amortissement durant la déformation dynamique, soit la capacité du corps viscoélastique à dissiper l'énergie mécanique en chaleur. Plus l'angle de phase est élevé, plus l'amortissement des vibrations est important. On peut conclure avec ce rapport que les deux solutions de chitosane ont un comportement typique dépendant de la fréquence viscoélastique.



**Figure 71 : Représentation des modules complexes  $G'$  et  $G''$  (Pa) en fonction de la déformation (%)**

Les spectres dynamiques obtenus en fonction de la fréquence (entre 0,01 et 10 Hz) avec une déformation de 5 % ont été enregistrés à 20° C (Figure 72). La Figure 72 montre que les solutions de chitosane à 4 % (m/v) se comportent comme un liquide viscoélastique c'est-à-dire que les modules complexes augmentent avec l'augmentation de la fréquence appliquée. De plus, l'augmentation de la concentration (de 4 à 9 % m/v) favorise l'augmentation du module de conservation  $G'$ , ce qui peut être attribuée à la présence de plusieurs chaînes de polymères enchevêtrées (Montembault et al, 2005 ; Hernández et al, 2009).



**Figure 72 : Représentation des modules complexes  $G'$  et  $G''$  (Pa) en fonction de la fréquence (Hz)**

Les courbes parallèles dans cette même Figure (Figure 72) pour des solutions de chitosane à 9 % correspondent à un gel physique. Cette conclusion est supportée par les travaux de Hamdine et Heuzey, (2009) et par ceux d'Almdal et al (1993). En effet, ils définissent le gel comme un réseau tridimensionnel semi-solide incluant une phase liquide. De plus, un gel est caractérisé par un module dynamique élastique ( $G'$ ) montrant un plateau prononcé s'étendant à des temps de quelques secondes, et par un module dynamique de perte ( $G''$ ), considérablement plus faible que le module dynamique élastique dans la région du plateau, comme observé pour le chitosane à 9 % (m/v). Les gels physiques sont formés par des liaisons non covalentes qui leur attribuent la particularité d'être réversibles sous certaines conditions, comme des variations de température ou de pH. Plusieurs paramètres influencent la gélification physique via des changements de conformation et d'encombrement stérique du chitosane. Il s'agit de la densité de charge apparente, de la constance diélectrique du solvant, du degré d'acétylation, de la température et de la mobilité moléculaire (Hamdine et Heuzey, 2009). Silva-Weiss et al (2013) ont mentionné que les gels physiques sont une catégorie importante de matériaux avec d'excellents potentiels d'utilisation dans les domaines alimentaire, pharmaceutique, biomédical et cosmétique. Ces gels peuvent aussi améliorer la dureté, l'adhérence et les propriétés viscoélastiques des solutions de base pour la formation de films.

Afin d'étudier l'effet de la température sur les propriétés dynamiques des solutions de chitosane, les mesures rhéologiques ont été effectuées entre 10 et 40 °C à 5 % de déformation et à une fréquence de 5 Hz. La Figure 73 montre qu'il y a une réduction des modules complexes lorsque la température augmente, ce qui confirme la diminution de la viscosité sous cisaillement nul en fonction de la température observée sur la Figure 69.  $G'$  diminue plus rapidement que  $G''$  pour les deux concentrations, ce qui souligne une forte influence de la température sur l'enchevêtrement du polymère.

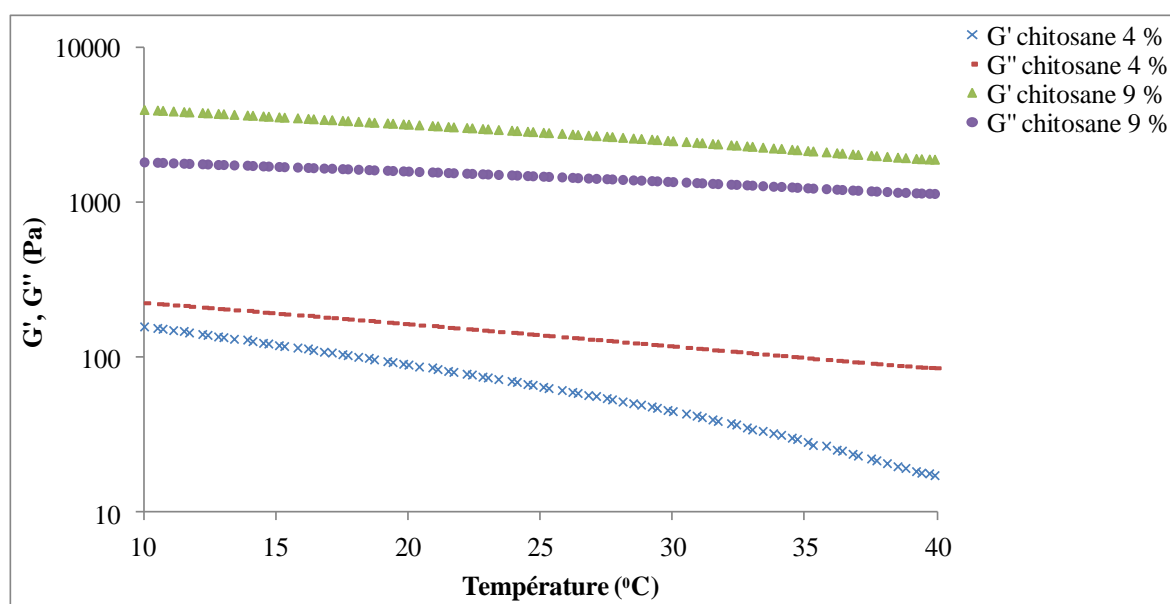


Figure 73 : Représentation des modules complexes  $G'$  et  $G''$  (Pa) en fonction de la température (°C)

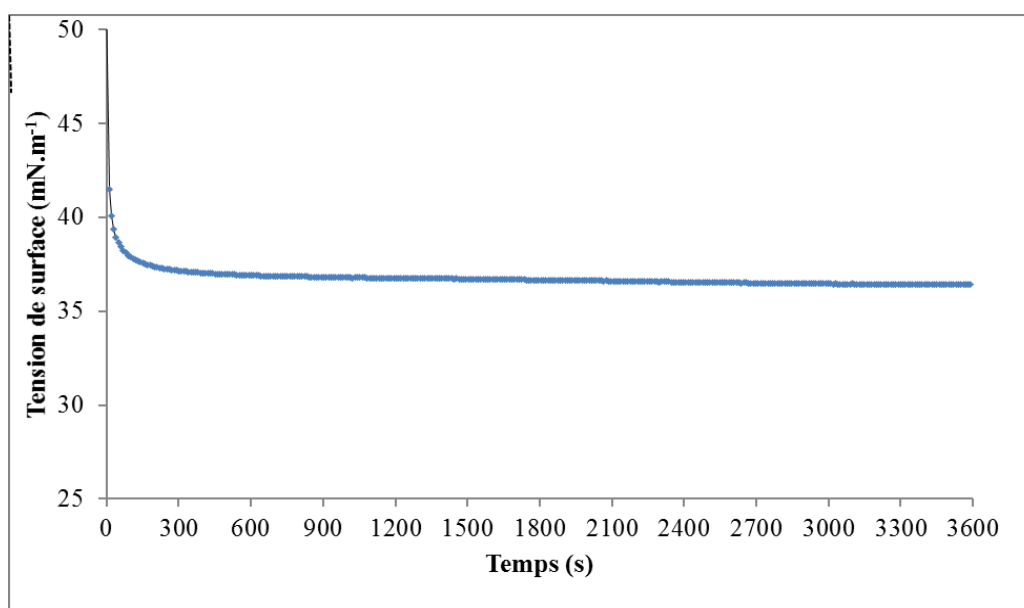
### 1.1.2. Tension de surface de solutions de chitosane

Des mesures de tensions de surface ont été effectuées dans le but de caractériser la mouillabilité des solutions de chitosane et savoir comment ces solutions peuvent interagir avec des surfaces (substrats) quand elles sont utilisées comme adhésif/liant.

La méthode dite de la lame de Wilhelmy a été mise en œuvre à l'aide d'un tensiomètre K12 (KRÜSS GmbH, Allemagne). Cette méthode est qualifiée de " statique " car la détermination des valeurs de tension de surface sont basées sur une hypothèse de quasi-équilibre des forces s'exerçant sur l'interface. Les tensions de surface de solutions de chitosane de concentrations comprises entre 0,1 à 4 % (m/v) ont été mesurées à température ambiante (20 °C).

La première expérience de mesure de la tension de surface d'une solution de chitosane à 4 % (m/v) a été réalisée pendant 3600 s afin de voir quelle durée était nécessaire pour que la

courbe se stabilise. A partir de la Figure 74, on observe que 300 s sont suffisantes pour stabiliser la tension de surface à  $36,8 \text{ mN.m}^{-1}$ .



**Figure 74 : Mesure de tension de surface d'une solution de chitosane à 4 % (m/v) en fonction du temps**

Les autres mesures de tension de surface sur d'autres concentrations (allant de 0,1 à 3 % m/v) ont été réalisées jusqu'à 300 s. On notera que la trop grande viscosité des solutions de concentrations supérieures à 4 % n'a pas permis d'évaluer leur tension de surface. Le Tableau 19 synthétise les résultats obtenus suite à ces mesures. On observe que les valeurs de tension de surface diminuent dans la plage de 65 à 61  $\text{mN.m}^{-1}$  pour des solutions de chitosane allant de 0,1 à 2 % (m/v) et à  $36,8 \text{ mN.m}^{-1}$  pour la solution de chitosane à 4 % (m/v). Cette valeur est proche de celle d'une solution de chitosane à 2 % (m/v) ( $32,4 \text{ mN.m}^{-1}$ ) obtenue à partir de la solubilisation d'un chitosane (de 165 kDa et désacétylé à 85 %) dans une solution hydroalcoolique acide composée d'éthanol et d'acide acétique (30:70) (Kurek et al, 2013) et est deux fois inférieure à la tension de surface de l'eau pure ( $73 \text{ mN.m}^{-1}$ ). Ce résultat reflète une grande mouillabilité de la solution de chitosane à 4 % (m/v) sur la majorité des substrats, qui ont des tensions de surfaces élevées tels que les substrats métalliques ( $1134 \text{ mN.m}^{-1}$  pour l'aluminium et  $2266 \text{ mN.m}^{-1}$  pour le fer). En effet, pour que l'adhésion d'un liant soit maximum, il faut que sa tension superficielle soit aussi faible que possible. Ce paramètre est important pour la préparation d'adhésifs qui doivent interagir avec leur support pour faciliter leur application.

**Tableau 19 : Tensions de surface déterminées par la méthode de la lame de Wilhelmy de différentes solutions de chitosane**

<b>Solution de chitosane (m/v)</b>	<b>Tension de surface mN.m<sup>-1</sup> (à 300 s)</b>
4 %	36,8±0,5
3 %	58,3±0,4
2,5 %	58,6±0,3
2 %	61,1±0,4
1,5 %	59,6±0,3
1 %	60,1±0,5
0,5 %	59,5±0,4
0,2 %	60,5±0,3
0,1 %	64,9±0,1

Il est important de tenir compte de l'évolution de la tension de surface en fonction du temps (Figure 73). Cette diminution très rapide de la tension de surface, caractéristique d'une couverture rapide (adsorption de surface) de molécules en solution à l'interface liquide-air est typique des protéines telles que les protéines de lactosérum (Adhikari et al, 2007). Selon la littérature, le même phénomène observé avec une solution de chitosane peut être imputé à la présence de protéines contaminantes, le chitosane cationique ne présentant pas de propriétés interfaciales réelles (Desbrières, 2009 ; Calero et al, 2010). Ce résultat est confirmé par d'autres données de la littérature où les tensions de surface de solutions de chitosane ont été mesurées par la méthode de la lame de Wilhelmy à des valeurs de l'ordre de 71 mN.m<sup>-1</sup> sur une solution de chitosane (DD de 99 % et Mw de 330 kDa) à 1 % (m/v) préparée dans 0,3 M d'acide acétique (Babak et al, 1999). De mêmes valeurs de 71,7 mN.m<sup>-1</sup> ont pu être mesurées pour une solution de chitosane (DD de 85 % et Mw de 165 kDa) à 2 % (m/v) dans 1 % (v/v) d'acide acétique avec la méthode de la goutte posée (Kurek et al, 2013).

Un dosage de protéines par la méthode de micro-Bradford réalisée sur les solutions de chitosane utilisées a permis de quantifier des protéines à hauteur de 7,6 % (m/m). Cette contamination protéique permet d'expliquer les différences observées par rapport aux données de la littérature qui propose, d'ailleurs, des méthodologies de déprotéinisation du chitosane (Rinaudo et al, 1999). La tension de surface du chitosane utilisé ici étant satisfaisante pour l'objectif recherché (adhésion), cette purification n'a pas été entreprise.

## **1.2. Propriétés physico-chimiques de films de chitosane**

Les solutions de chitosane après séchage permettent d'obtenir différents types de matériaux qui seront qualifiés de films de chitosane par opposition au chitosane en solution. Sous cette forme, le chitosane a été caractérisé pour sa teneur en eau, ses propriétés mécaniques et thermiques afin d'appréhender son comportement et ses performances au sein d'un matériau composite isolant.

Les analyses ont été réalisées sur les films de chitosane *A* et *B* obtenus respectivement à partir de solutions de chitosane à 4 % (m/v) et 9 % (m/v) selon le protocole décrit dans le Chapitre 2 paragraphe 1.1.2.

### **1.2.1. Détermination de la teneur en eau**

La teneur en eau est liée au volume vide total occupé par des molécules d'eau dans la microstructure en réseau d'un film de polymère (Pereda et al, 2011). La teneur en eau a une influence notable sur les propriétés physiques d'un film de chitosane puisque cette eau agit comme un agent plastifiant (Neto et al, 2005). L'évaluation de cette teneur en eau a été réalisée via deux méthodes : la balance infrarouge (IR) et l'analyse thermogravimétrique (ATG).

La balance infrarouge a permis de mesurer une teneur en eau de 13 % et 12 % pour les films *A* et *B* respectivement (Figure 75) tandis que l'ATG a donné des valeurs, de 9,2 % et 7,10 % avec une limite de température à 150 °C (Figure 76). Il est à noter que ces teneurs (entre 7 et 13 %) sont avantageuses pour le développement d'un matériau composite dans la mesure où elles sont défavorables au développement de microorganismes.

Les différences observées entre les valeurs obtenues par les deux techniques d'analyse (IR et ATG) peuvent être expliquées par la différence au niveau de la quantité d'échantillon analysée qui peut affecter la précision des résultats (1 g pour la balance IR et 5 à 10 mg pour l'ATG). De même, les rampes de chauffage ne sont pas les mêmes dans les deux méthodes (2 °C.min<sup>-1</sup> pour la balance IR et 5 °C. min<sup>-1</sup> pour l'ATG).

Les teneurs en eau des films de chitosane obtenues par la balance IR sont proches de celles rapportées par Lopez et al (2008), Matsuo et al (2010) et Rubilar et al (2013). Ainsi, les films de chitosane préparés par Matsuo et al (2010) à partir d'une solution de chitosane à 4 % et ayant un *DD* de 85 % avaient une teneur en eau estimée à 16,2 % par analyse calorimétrique différentielle (DSC) (réalisée entre -130 et 250 °C avec une vitesse de chauffe de 5 °C. min<sup>-1</sup>).

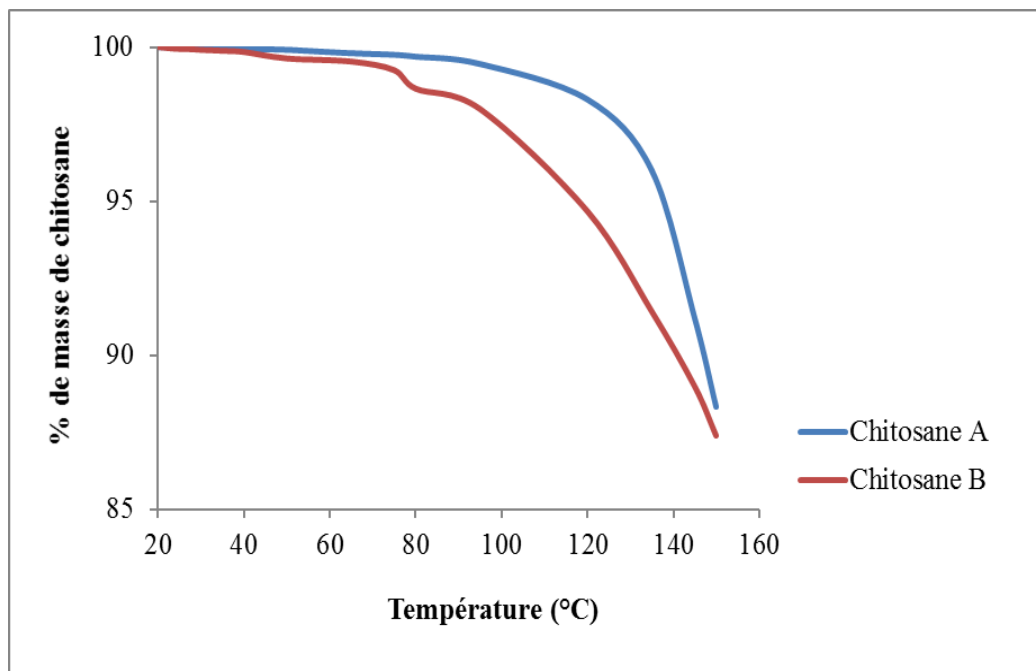


Figure 75 : Mesure de la teneur en eau des films de chitosane A et B via la balance infrarouge

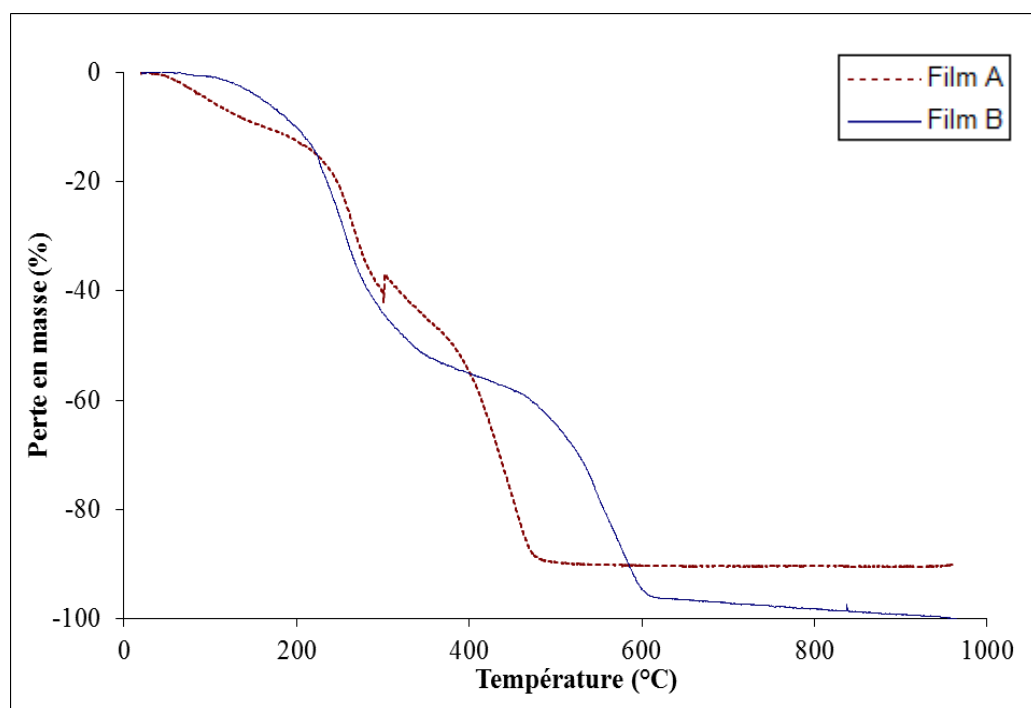


Figure 76 : Analyse thermogravimétrique (ATG) des films de chitosane A et B

### 1.2.2. Caractérisation des propriétés thermiques

En vue de l'utilisation du chitosane comme liant de particules végétales pour la conception de composites isolants thermiquement ses performances thermiques ont été évaluées.

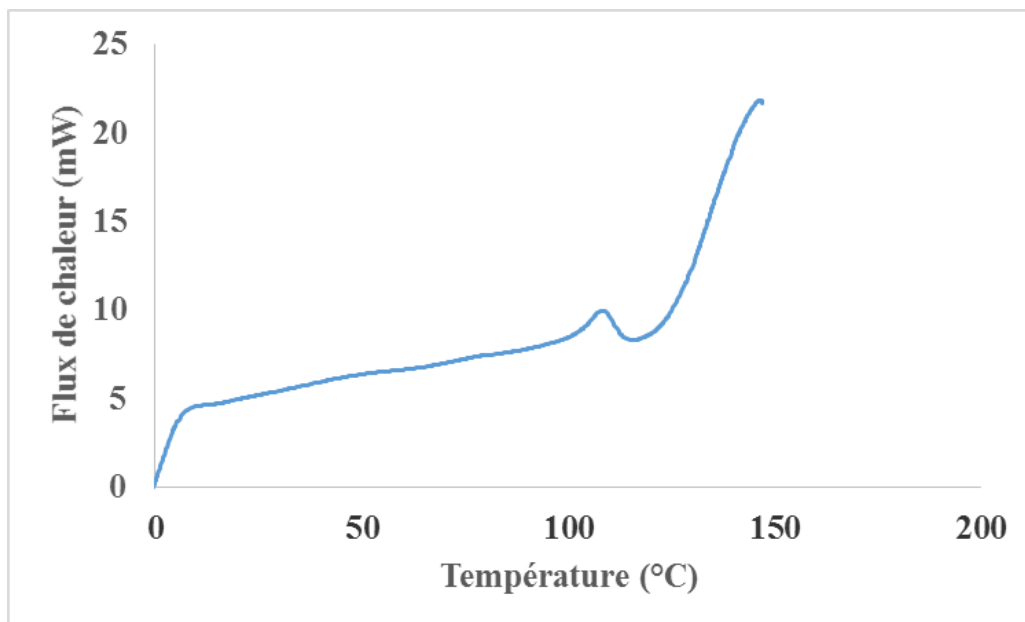
En effet, le comportement du chitosane en fonction de la température est mal décrit dans la littérature et de nombreuses controverses existent sur la valeur de sa température de transition vitreuse. De plus, sa conductivité thermique ( $\lambda$ ) qui est un paramètre important pour différents domaines d'application, tels que l'ingénierie tissulaire et la conception des matériaux isolants, n'a pas été décrite à ce jour.

Dans un premier temps, des films de chitosane (*A* et *B*) ont été caractérisés par analyse calorimétrique différentielle (DSC). Ces deux types de films ont présenté un large pic exothermique aux alentours de 100 °C lors du premier cycle de DSC (montée en température de 0 à 150 °C avec une vitesse de chauffe de 10 °C.min<sup>-1</sup>) (Figure 77). Ce pic est attribué à la perte d'eau associée aux groupements hydrophiles du polymère (Cheung et al, 2002 ; Zhao et al, 2011). Le second cycle (montée en température de 0 à 250 °C avec une vitesse de chauffe de 10 °C.min<sup>-1</sup>) est représenté sur la Figure 78. Cette mesure permet d'accéder à la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) et à la température de fusion ( $T_f$ ) des deux échantillons *A* et *B*. Les températures de transition vitreuse ( $T_g$ ) des échantillons *A* et *B* sont situées, respectivement, à 102 °C et 135 °C (Figure 78). Ces valeurs sont en accord avec celles rapportées par Cheung et al (2002) (103 °C) pour l'échantillon *A*, mais pas pour l'échantillon *B*. Cependant, Cervera et al (2004), Dong et al (2004) et Martinez-Camacho (2010) estiment que la  $T_g$  d'un film de chitosane est située entre 130-150 °C. Ces données issues de la littérature sont cependant à prendre avec beaucoup de précautions, certains auteurs n'ayant pas pu évaluer la  $T_g$  du chitosane (Sun et al, 2007 ; Zhao et al, 2011) tandis que d'autres l'ont observé entre -23 à 67 °C (Lazaridou et Biliaderis, 2002) ; à 30 °C (Ratto et al, 1995), à 100 °C (Mucha et Pawlak, 2005) ; entre 194 °C et 196 °C (Suyatma et al, 2005) et à 208 °C (Aziz et al, 2011 ; Sakurai et al, 2000). Ces résultats hétérogènes peuvent être attribués aux caractéristiques spécifiques des chitosanes testés comme leur origine, leur masse moléculaire ( $M_w$ ), leur degré de désacétylation ( $DD$ ), leur teneur en eau (car l'eau agit comme un plastifiant et fait baisser la  $T_g$ ) et leur cristallinité (Balau et al, 2004 ; Crini et al, 2009 ; Martinez-Camacho, 2010).

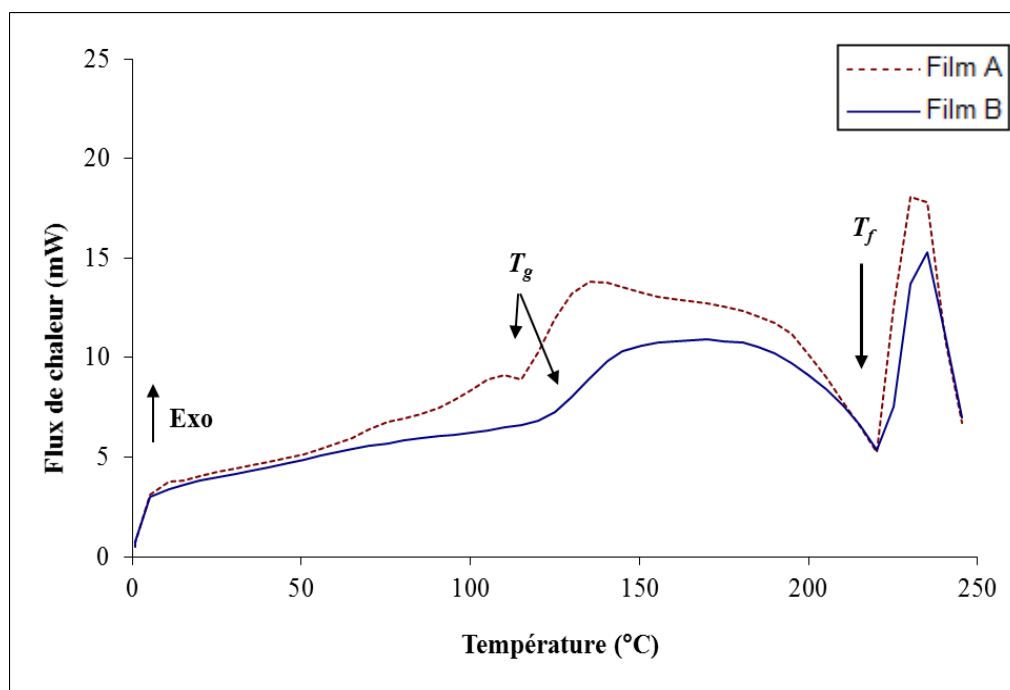
Les procédés utilisés pour préparer les films comme le type d'acide utilisé, l'ajout de plastifiant, ou la concentration de départ de la solution de chitosane affectent également leur comportement thermique.



En outre, des variations de propriétés thermiques peuvent se produire au niveau des films à partir de solutions de chitosane ayant des concentrations différentes comme cela est observé dans cette étude.



*Figure 77 : Courbe typique obtenu par analyse calorimétrique différentielle (DSC- 1er cycle-exothermique) sur les films de chitosane A et B*



*Figure 78 : Analyse calorimétrique différentielle (DSC- 2<sup>ème</sup> cycle ) des films de chitosane A et B*

Au niveau de la Figure 78, un pic est observé à 225 °C pour les deux types d'échantillons. Cette valeur correspond à la température de fusion ( $T_f$ ) du polymère avec une évaporation des composés volatils tels que l'eau ou le CO<sub>2</sub>. Ce résultat a été confirmé par les courbes obtenues en ATG (Figure 76) où une perte de masse est observée à la même température. Cependant, certains auteurs soulignent que la température de fusion ne peut être dissociée de la température de dégradation du polymère (Martinez-Camacho, 2010). Lopez et al (2008) ont rapporté que la dégradation de la poudre de chitosane désacétylé à 75 % se déroule en trois étapes : entre 42 à 125 °C il y a une perte d'eau; entre 268-312 °C il y a rupture des liaisons de faible énergie intra et intermoléculaires entre le chitosane et l'acétate (liaisons hydrogènes) et entre 387-471 °C on assiste à la dégradation finale du chitosane par rupture des liaisons covalentes intramoléculaires.

La dégradation totale des films *A* et *B* a été évaluée, respectivement, à 500 et 600 °C par ATG sur une plage de températures allant de 20 à 1000 °C (Figure 76). Ces valeurs sont supérieures à celles citées par Lopez et al (2008) sur du chitosane désacétylé à 75 % mais correspondent aux valeurs mesurées par Martinez-Camacho et al (2010) sur des films de chitosane obtenus à partir d'une solution à 2 % (m/v) de chitosane ( $M_w$  de 100 kDa et  $DD$  de 76 %) dans 0,1 M d'acide acétique.

La conductivité thermique du chitosane ( $\lambda$ ) (W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) a pu être déterminée par la méthode indirecte du Flash Laser à la suite des résultats de la DSC. En effet, une évaluation de la diffusivité thermique ( $\alpha$ ) (mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>) par Flash Laser suivie des mesures de la capacité calorifique ( $C_p$ ) (J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) à 20 °C par DSC et des masses volumiques apparentes ( $\rho$ ) (kg.m<sup>-3</sup>) des films donnent accès leurs  $\lambda$  en appliquant la relation suivante (3.1) :

$$\lambda = \alpha \rho c_p \quad (3.1)$$

Les  $\lambda$  obtenus pour les films *A* et *B* sont, respectivement de 0,21 et de 0,40 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>. Il est à noter qu'il n'y a pas de données disponibles dans la littérature pour la détermination de ce paramètre sur des films de chitosane. Un matériau avec un  $\lambda$  en dessous de 0,1 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> est qualifié d'isolant thermique (Abdou et Boudaiwi, 2013 ; Lemaitre, 2011) ce qui n'est pas le cas pour des films de chitosane testés. La propriété d'isolation thermique recherchée sur le composite final devra donc être apportée soit par les broyats de tiges de tournesol et/ou soit par la création de porosités dans le composite lors de sa fabrication.

En effet, l'emprisonnement d'air ( $\lambda_{air} = 0,025 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  à  $20^\circ\text{C}$ ) à l'intérieur de pores permet d'obtenir une conductivité thermique faible du matériau.

Le Tableau 20 résume les propriétés thermiques des échantillons de chitosane obtenus avec l'analyse DSC ( $C_p$ ,  $T_g$ ) et complétées par l'ATG ( $T_d$ ) ainsi que les résultats obtenus avec la méthode Flash Laser ( $\alpha$ ,  $\lambda$ ).

**Tableau 20 : Propriétés thermiques des films de chitosane.**  $\rho$  représente la masse volumique apparente,  $C_p$  est la capacité calorifique à  $20^\circ\text{C}$ ,  $T_g$  est la température de transition vitreuse,  $T_d$  la température de dégradation,  $\alpha$  la diffusivité thermique et  $\lambda$  la conductivité thermique.

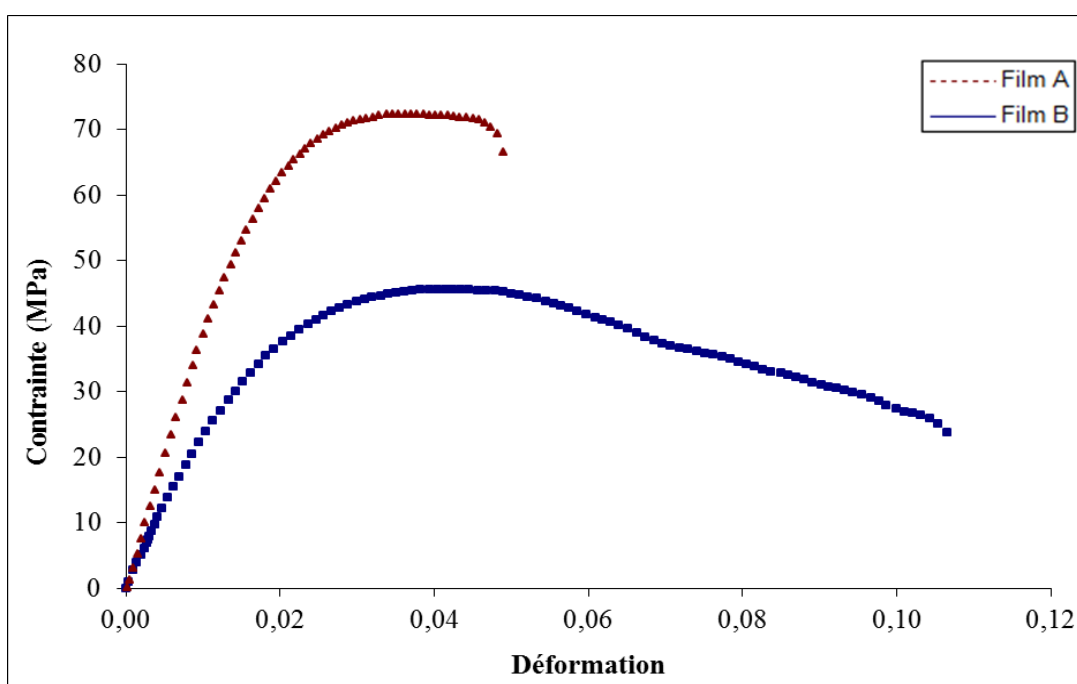
Propriétés thermiques						
Films de	$\rho$	$C_p$	$T_g$	$T_d$	$\alpha$	$\lambda$
chitosane	( $\text{kg.m}^{-3}$ )	( $\text{J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )	( $^\circ\text{C}$ )	( $^\circ\text{C}$ )	( $\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$ )	( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )
<b>A</b>	796	1,61	102	500	0,14	0,21
<b>B</b>	1230	2,01	135	600	0,16	0,40

### 1.2.3. Caractérisation des propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques sont de première importance pour quantifier les performances des matériaux soumis à des contraintes lors de leur utilisation. De ce fait, les échantillons de chitosane ont été évalués en utilisant des approches à la fois statiques et dynamiques.

Des analyses mécaniques via la micro-machine de traction (Deben<sup>TM</sup>) ont été effectuées en mode statique sur des films de chitosane de type A et B de 30 mm x 5 mm x 0,9 mm avec une vitesse de traverse de  $5 \text{ mm.min}^{-1}$ .

La Figure 79 montre les courbes de contrainte-déformation d'échantillons de chitosane A et B et le Tableau 21 résume les résultats obtenus suite à ces mesures sur micro-machine de traction.



*Figure 79 : Courbes de contrainte (MPa)-déformation (%) obtenues suite à des essais de traction sur les films de chitosane A et B*

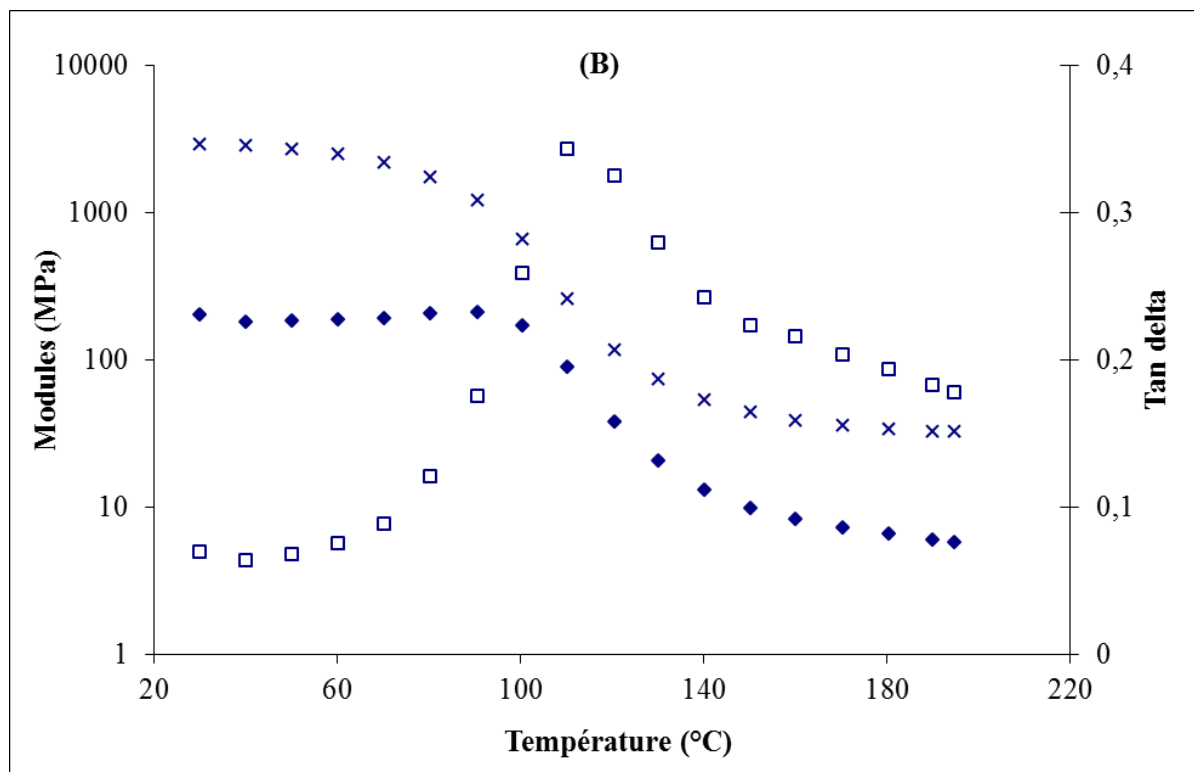
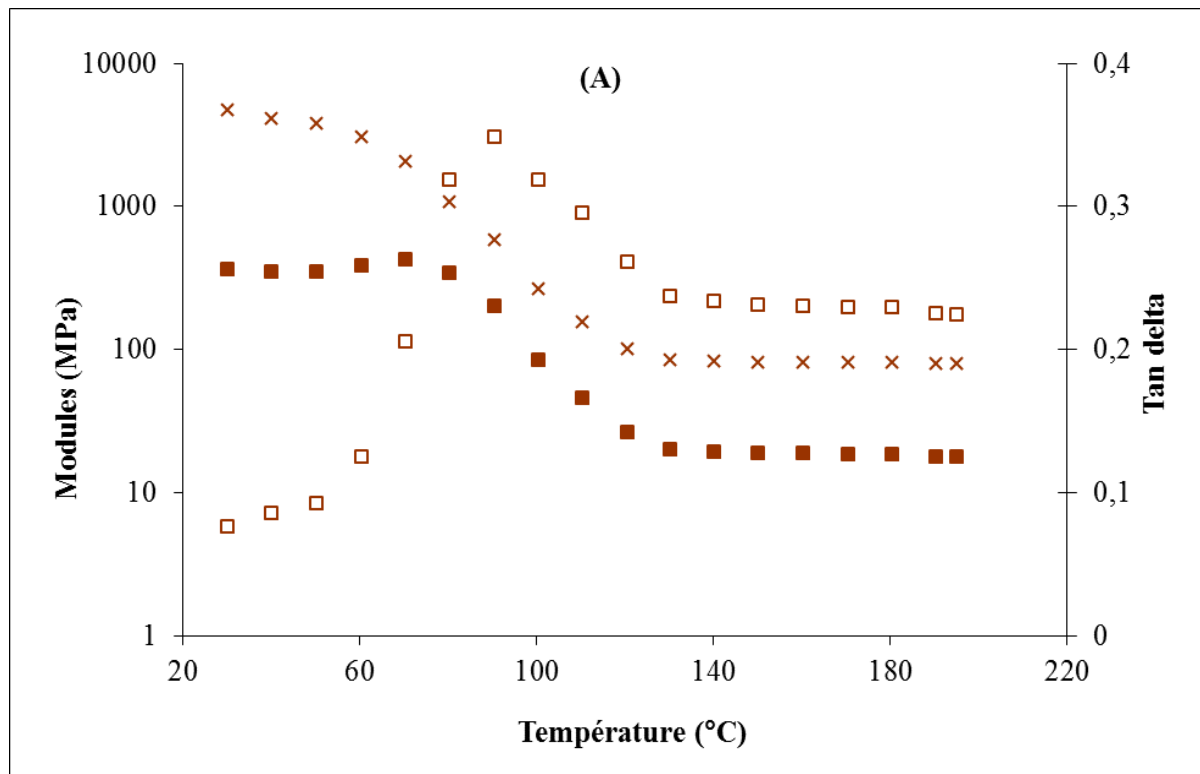
*Tableau 21 : Propriétés mécaniques des films de chitosane*

Films de chitosane	Propriétés mécaniques		
	$\varepsilon$	$\sigma_{max}$	$E'$
	(%)	(MPa)	(GPa)
<b>A</b>	5	71	4
<b>B</b>	11	45	2,5

Les paramètres mesurés ont été la  $\sigma_{max}$  (MPa) indiquant la contrainte maximale de traction que peut supporter l'échantillon,  $\varepsilon$  (%) qui est la déformation à la rupture, autrement dit, la déformation maximale que peut supporter l'échantillon sous l'effet d'une traction avant d'être rompu et  $E'$  (GPa) qui représente le module élastique (ou module d'Young) donnant des informations sur la rigidité de l'échantillon (plus le module d'Young est élevé, plus le matériau est rigide).

On constate que l' $E'$  de l'échantillon  $B$  (2,5 GPa) est plus faible que celui de l'échantillon  $A$  (4 GPa). De même, la  $\sigma_{max}$  de l'échantillon  $A$  (71 MPa) est supérieure à celle de l'échantillon  $B$  (45 MPa) mettant en évidence un comportement plus rigide pour l'échantillon  $A$  (Figure 79). Par ailleurs, le  $\varepsilon$  de 11 % de l'échantillon  $B$  (contre 5 % pour l'échantillon  $A$ ) met en avant un domaine plastique plus important. On peut conclure que l'échantillon  $A$  est rigide sans avoir de domaine plastique et que l'échantillon  $B$  a un comportement typiquement plastique (longue pente élastique avec un domaine plastique important).

Les échantillons  $A$  et  $B$  ont également été analysés par DMA avec une amplitude de déplacement de 10  $\mu\text{m}$  et des fréquences de 10 Hz dans le but de déterminer leurs modules de conservation  $E'$  (GPa) (ou module d'Young) et de perte  $E''$  (GPa) en mode dynamique. En utilisant les résultats de DMA, le module d'Young a également été évalué à 4 GPa à 25 °C pour l'échantillon  $A$  (Figure 80-A) et à 2,7 GPa pour l'échantillon  $B$  (Figure 80-B). Ces résultats confirment les résultats précédents obtenus via la micro-machine de traction. Il est difficile de comparer ces résultats à ceux issus de la littérature qui est très hétérogène. En effet, Khoshgozaran-Abras et al (2012) ont mesuré sur un film de chitosane en traction  $\sigma_{max}$ ,  $\varepsilon$  et  $E'$  à respectivement 7,89 MPa, 65 % et 9,62 MPa. De même, Park et al (2000) ont trouvé une  $\sigma_{max}$  et un  $\varepsilon$  de 40 MPa et 11 %, similaires aux valeurs trouvées pour l'échantillon  $B$  alors que Leceta et al (2013) ont décrit une  $\sigma_{max}$  en traction de 61 MPa et un  $\varepsilon$  de 5,6 %, identiques aux résultats obtenus pour l'échantillon  $A$ . Par ailleurs, selon Ma et al (2013) les  $\sigma_{max}$  en traction et  $E'$  de films de chitosane ont été évalués à 64 MPa et 2,1 GPa, tandis que Chen et al (2009a) ont trouvé une  $\sigma_{max}$  en traction de 43,3 MPa. Enfin, Matsuo et al (2010) ont obtenu une  $\sigma_{max}$  de 160 MPa et  $E'$  de 2,39 GPa.



**Figure 80 : Analyses dynamiques mécaniques (DMA) des films de chitosane A (A) et B (B)**

(×)représente le module de conservation ( $E'$ ), (■) représente le module de perte ( $E''$ ) et (□)représente  $\tan \delta$

Même si les échantillons *A* et *B* ont une épaisseur plus importante (0,9 mm) par rapport à celles des films décrits dans la littérature (inférieures à 0,2 mm), les résultats sont donnés en MPa ce qui les rend indépendants des dimensions de l'échantillon. Par conséquent, le paramètre épaisseur du film ne permet pas à lui seul d'expliquer ces différences qui peuvent être attribuées à d'autres paramètres tels que le *DD* ou la masse moléculaire. Ces données n'étant pas disponibles dans les travaux cités précédemment, il ne nous est pas possible de conclure.

Ainsi, l'échantillon *A* obtenu à partir d'une solution de chitosane à 4 % (m/v) présente de meilleurs résultats mécaniques (en termes de rigidité) que les autres films rapportés dans la littérature.

Les adhésifs structuraux généralement de nature synthétique (par exemple les résines époxy) ont un  $E'$  de l'ordre de 3 GPa à température ambiante, une  $\sigma_{max}$  en traction entre 25 et 60 MPa et un  $\varepsilon$  en traction de l'ordre de 2 % (Cognard, 2000). Les chitosanes de type *A* et *B* peuvent donc être assimilés mécaniquement à des adhésifs structuraux.

La Figure 80 montre l'influence de la température sur le module de conservation ou module élastique ( $E'$ ), sur le module de perte ( $E''$ ) et sur la  $\tan\delta$  des échantillons *A* et *B* à une fréquence de 1 Hz à partir des analyses DMA. On observe une baisse d' $E'$  pour les deux films de chitosane autour d'une centaine de degrés pouvant être expliquée par un changement d'état. Une valeur maximale de  $\tan\delta$  peut être observée à une température de 100 °C pour l'échantillon *A* et de 122 °C pour l'échantillon *B*. Elles peuvent être attribuées à la relaxation  $\alpha$  du chitosane (Ahn et al, 2001). Les températures sont en accord avec les températures de transition vitreuse ( $T_g$ ) estimées par DSC et mentionnées plus haut. Elles sont généralement inférieures à la valeur de  $T_g$ , la relaxation  $\alpha$  entraînant le changement d'état. Mucha et Pawlak (2005) ont rapporté que la relaxation  $\alpha$  du chitosane dans la région de la température de transition vitreuse dépend beaucoup de la teneur en eau des échantillons, cette dernière agissant comme un plastifiant. Ce phénomène est en partie à l'origine de la diminution de  $T_g$  du chitosane et de l'hétérogénéité des valeurs de  $T_g$  présentes dans la littérature (Neto et al, 2005).

D'autres auteurs font une interprétation différente de ce phénomène. Ainsi, Sakurai et al (2000) ont observé une valeur maximale de  $\tan\delta$  à 153 °C en DMA lors de leur premier cycle de chauffage sur du chitosane. Ils associent ce résultat à un mouvement moléculaire local dans l'état pseudo-stable ce qui correspond à des relaxations secondaires ou sous vitreuses (appelées  $\gamma$ ,  $\beta$  et  $\omega$ ) qui sont des mobilités moléculaires localisées et limitées à quelques

segments de chaînes du polymère. Ces vibrations élémentaires peuvent être des mouvements de groupes latéraux de la chaîne principale par exemple. Ces mêmes auteurs ont également observé que la température de relaxation  $\alpha$  du chitosane est identique à la  $T_g$  observée en DSC à 203 °C lors de mesures de DMA (second cycle de chauffage).

#### 1.2.4. Caractérisations structurales des films de chitosane

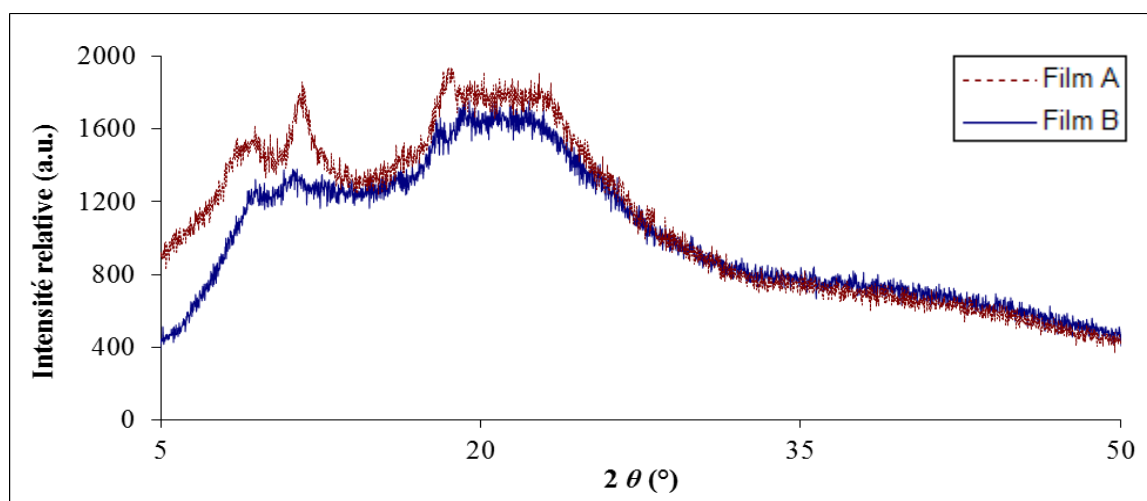
La caractérisation structurale a été réalisée pour expliquer certaines différences observées entre les propriétés mécaniques des échantillons A et B.

A l'état solide, le chitosane est un polymère semi-cristallin (Maniukiewicz, 2010). Plusieurs formes polymorphes cristallines de chitosane ont été rapportées dans la littérature. Toutes ont une structure hélicoïdale double étendue, mais elles diffèrent par leur densité de tassement et par leur teneur en eau.

La Figure 81 représente les diffractogrammes de rayons X des échantillons A et B. Les valeurs de  $2\theta$  à 12 ° et 20 ° ont été attribués à la diffraction des plans cristallins de (100) et (020) respectivement sur un film de chitosane préparé avec de l'acide acétique dans un système orthorhombique (Crini et al, 2009 ; Zhao et al, 2011). En accord avec la littérature, la réflexion à  $2\theta = 12^\circ$  a été affectée à la forme cristalline I (faible DD de l'ordre de 60 %, désordonnée, sous forme de sel) et la réflexion plus forte à  $2\theta = 20^\circ$  a été affectée à la forme cristalline II (moins désordonnée, sous forme amine libre) (Crini et al, 2009 ; Ma et al, 2013). L'indice de cristallinité ( $I$  %) déterminée par la méthode de Focher et al (1990) a été calculé à 18 % pour l'échantillon A et à 5 % pour l'échantillon B. Cette différence observée à environ 10 ° a été attribuée à la structure cristalline hydratée du chitosane (Souza et al, 2010) qui peut contenir jusqu'à 5 % d'eau liée (5 %) (Rubilar et al, 2013). Ce résultat confirme les résultats obtenus sur les teneurs en eau des deux types de films de chitosane (déterminées précédemment avec les méthodes ATG et balance IR) où le film A présente une teneur en eau plus importante par rapport au film B. De plus, les résultats de DRX mettent en avant que l'échantillon B est plus amorphe (donc moins cristallin) que l'échantillon A et expliquent, par conséquent, la plus grande rigidité mécanique de l'échantillon A.

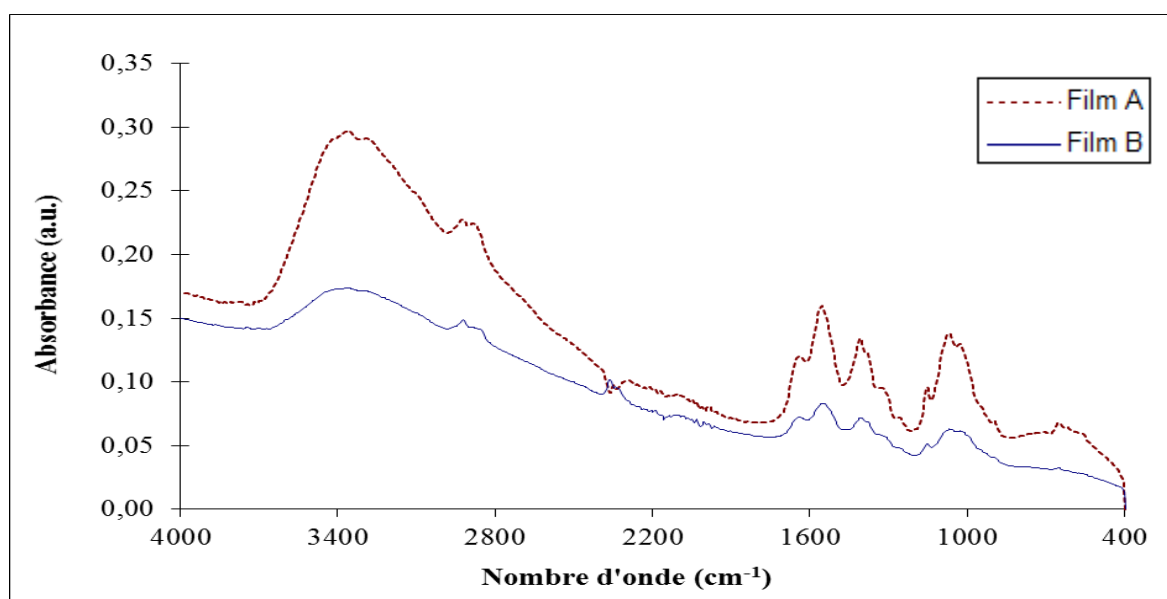
Au niveau du  $2\theta$  à 20 °, il n'y a pas de différence de cristallinité observée et les deux échantillons présentent un  $I$  % de 25 %. Cette valeur a été signalée comme étant une indication d'une maille cristalline régulière dans le chitosane (Souza et al, 2010).





**Figure 81 : Diffractogrammes des rayons X des échantillons A et B**

La Figure 82 montre les spectres FTIR des échantillons A et B. Les principaux pics d'absorption des deux échantillons ont été observés à  $3490\text{ cm}^{-1}$  (OH) ce qui prouve la présence d'eau,  $1650\text{ cm}^{-1}$  (C = O (amide I)),  $1558\text{ cm}^{-1}$  (NH (amide II)),  $1382\text{ cm}^{-1}$  (CN (amide III)) et  $1150\text{ cm}^{-1}$  (-C-O-C-) (Leceta et al, 2013a ; Lopez et al, 2008 ; Rubentheren et al, 2015). Les positions et les intensités d'absorption des bandes sont comparables et typiques du chitosane (Rubentheren et al, 2015 ; Young et al, 2009). Un pic observé à  $1540\text{ cm}^{-1}$  pour A et B confirme la présence d'impuretés protéiques (Majtán et al, 2007).



**Figure 82 : Spectres FTIR des échantillons A et B**

### 1.3. Conclusion intermédiaire

Cette première partie a porté sur la caractérisation physico-chimique du chitosane en solution et à l'état de films dans le but de développer une approche de caractérisation du polymère avant son utilisation en tant que liant de particules végétales. Cette approche a également permis de compléter certaines informations disponibles dans la littérature.

Les résultats montrent que les solutions de chitosane présentent un comportement rhéofluidifiant dépendant du taux de cisaillement ce qui signifie qu'une étape d'agitation de la solution de chitosane avant son mélange avec le renfort est nécessaire. Les mesures de tension de surface sur les solutions de chitosane ont révélé une grande mouillabilité notamment pour le chitosane à 4 % (m/v) qui présente une tension de surface de  $37 \text{ mN.m}^{-1}$  ce qui représente une tension de surface deux fois inférieure à celle de l'eau pure ( $73 \text{ mN.m}^{-1}$ ). Cette faible tension de surface peut être expliquée par la présence de protéines contaminantes (à hauteur de 7 %). Cette information n'est pas contraignante pour l'objectif d'utilisation du chitosane comme liant.

Les films de chitosane obtenus à partir d'une solution à 4 % (m/v) (films *A*) se sont révélés être plus rigides (avec un module d'Young de 4 GPa et une contrainte maximale de 71 MPa) que les films préparés avec une solution en chitosane plus concentrée à 9 % (m/v) (films *B* avec un module d'Young de 2,5 GPa et une contrainte maximale de 45 MPa). Cette plus grande rigidité des films *A* a été corrélée avec une déformation à la rupture plus faible (5 %) que pour les films *B* (11 %). Ce phénomène a été conforté par l'analyse DRX qui montre un taux de cristallinité plus important pour les films *A*.

Du point de vue des propriétés thermiques, les  $T_g$  des échantillons de chitosane ont été mesurées par DSC et confirmées par DMA à 102 et 122° C, en fonction des solutions de chitosane utilisées. Il apparaît donc que la température de 80 °C, en prenant une marge de sécurité de 20 %, sera la limite supérieure à l'utilisation d'un composite à base de chitosane.

A la vue des résultats de cette première partie, nous avons confirmé la potentialité d'utilisation du chitosane comme liant (adhésif) avec un comportement mécanique assimilable à celui des adhésifs synthétiques structuraux comme la résine époxy.

## 2. Caractérisation du renfort

Après avoir caractérisé la partie "liante" du futur composite biosourcé il s'est avéré nécessaire de caractériser biochimiquement et thermiquement la partie "renfort", représentée par les broyats de tiges de tournesol.

### 2.1. Caractérisation biochimique des broyats de tiges de tournesol

Les dosages des constituants pariétaux principaux des tiges de tournesol (cellulose et lignine) ont été réalisés en utilisant les méthodes de Henneberg et Stohmann (1860) et Jarrige (1961). La teneur en eau a également été mesurée (par chauffage pendant 12 h à 103 °C). Ces mesures ont été réalisées sur l'écorce et la moelle de tiges de tournesol afin d'appréhender l'implication de ces deux polymères dans la rigidité de ces deux tissus végétaux. Les résultats de ces analyses sont représentés au niveau du Tableau 22.

*Tableau 22 : Composition biochimique des broyats de tige de tournesol*

	<b>Teneur en eau (%)</b>	<b>Cellulose (%)</b>	<b>Lignine (%)</b>
<b>Moelle</b>	13	31,5	2,5
<b>Ecorce</b>	13	45	14

Les teneurs en lignine et en cellulose sont proches de celles citées par Díaz et al (2011) ; Evon (2008) et Marechal et Rigal (1999) avec des teneurs en lignine beaucoup plus élevées dans l'écorce (14 %) comparativement à la moelle (2,5 %). Dans la nature, la lignine est associée par covalence avec l'hémicellulose et sert de ciment pour lier ensemble les fibres de cellulose dans les plantes lignocellulosiques (Ibrahim et al, 2013 ; Reguant et Rinaudo, 1999). Donc, plus le rapport lignine/cellulose est important plus la partie de la plante concernée est rigide.

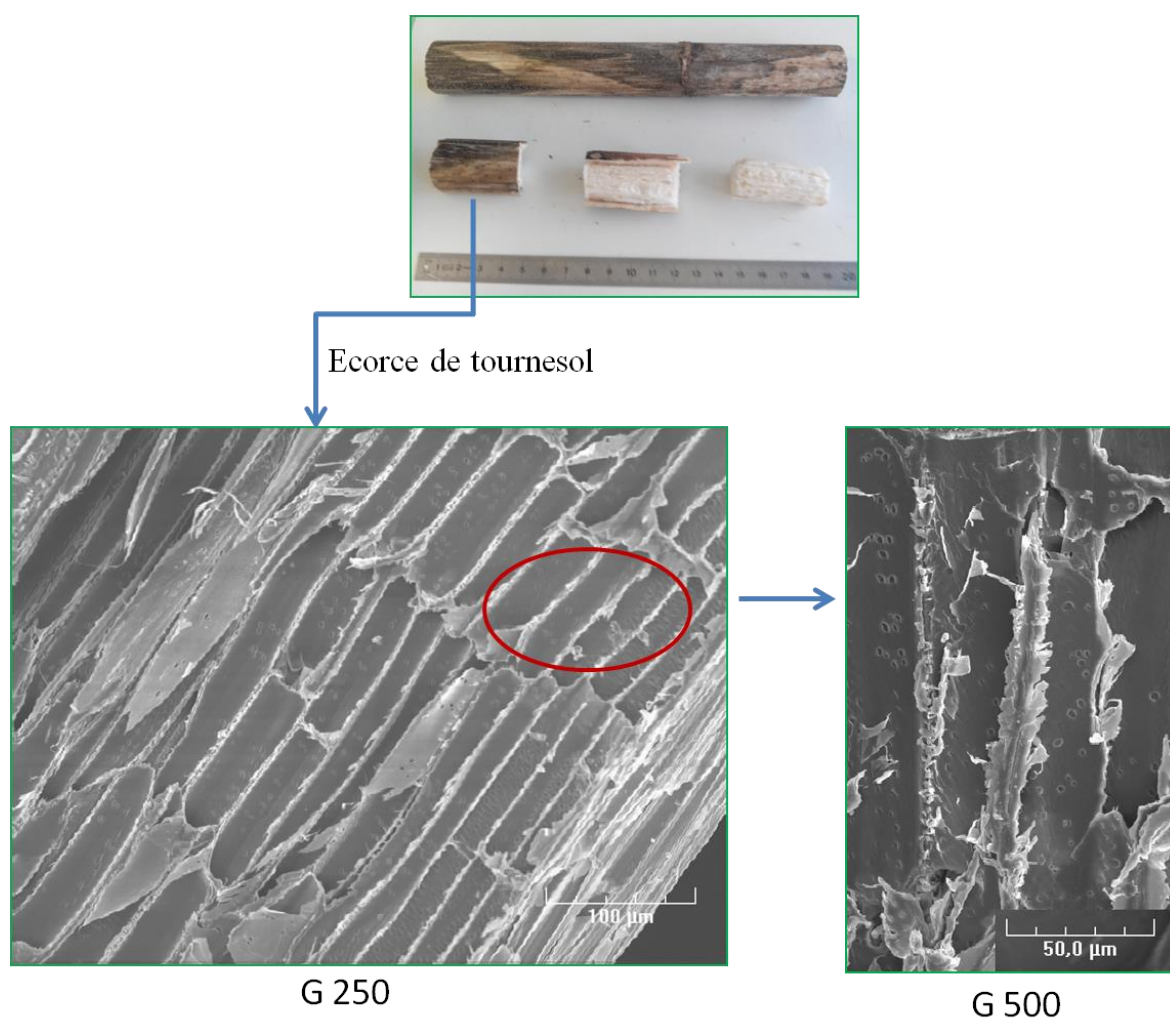
Les propriétés mécaniques de la moelle et de l'écorce n'ont pas été caractérisées durant cette thèse, mais, ont été caractérisées par Sun (2014) sur la même variété de tournesol. Sun (2014) a souligné dans sa thèse l'hétérogénéité des performances mécaniques entre la moelle et l'écorce. En effet, le module d'Young de l'écorce est de l'ordre de  $5,5 \times 10^3$  MPa et celui de la moelle de 0,6 MPa soit une valeur 9000 fois inférieure. La contrainte maximale a été évaluée en compression pour la moelle à  $1,27 \cdot 10^{-2}$  MPa et en traction pour l'écorce à 28,7 MPa. Les performances mécaniques au sein de la tige de tournesol sont donc apportées par l'écorce du

fait de sa composition biochimique spécifique (teneur en lignine élevée) par rapport à la moelle.

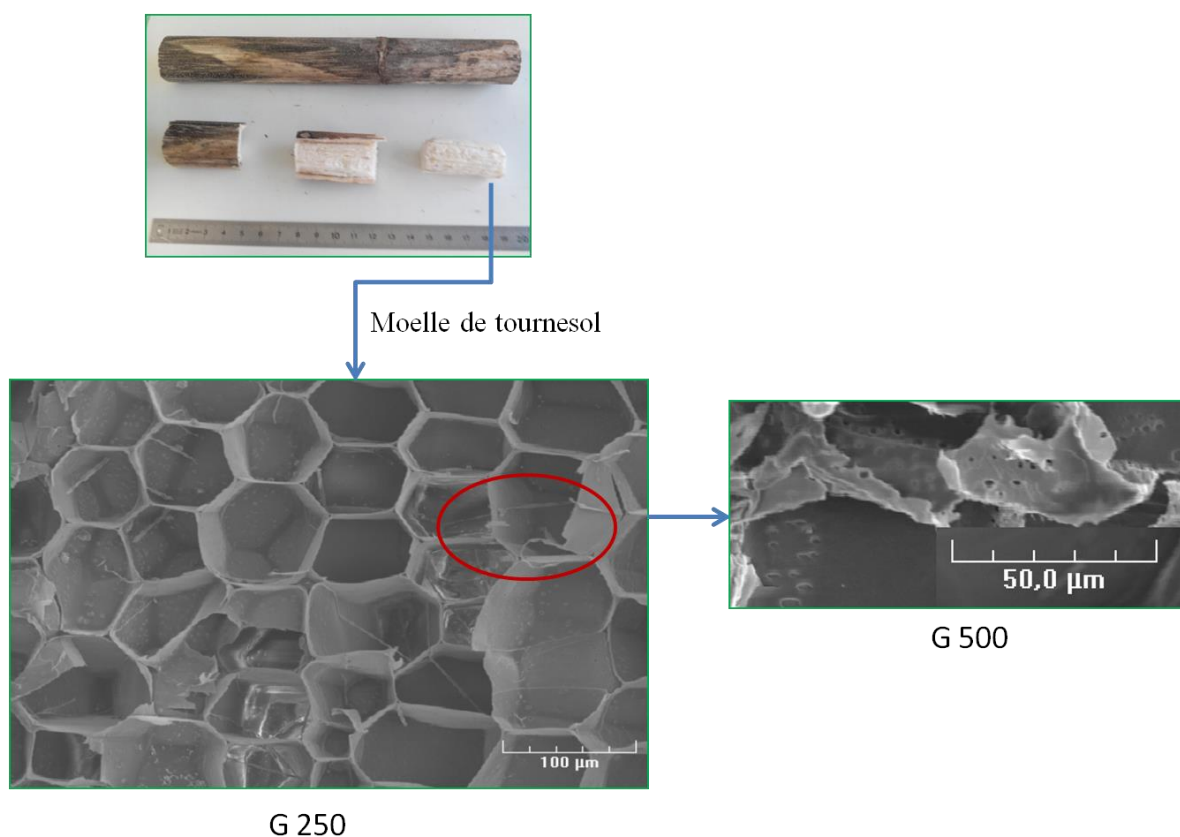
## 2.2. Observation microscopique des cellules du renfort

L'observation microscopique de la tige de tournesol permet d'obtenir des informations sur sa porosité et sa structuration à l'échelle microscopique.

Les Figures 83 et 84 représentent respectivement des observations sous microscopie électronique à balayage (MEB) d'une coupe longitudinale d'écorce et d'une coupe transversale de moelle.



*Figure 83 : Observations en microscopie électronique à balayage (MEB) d'une coupe longitudinale d'écorce de tournesol*



**Figure 84 : Observations en microscopie électronique à balayage (MEB) d'une coupe transversale de moelle de tournesol**

Les cellules de la moelle et de l'écorce ont des formes différentes. Selon Sun et al (2013) l'écorce est composée de différents tissus : le sclérenchyme, le parenchyme et le xylème alors que la moelle est composée uniquement de parenchyme. Cependant, l'écorce et la moelle partagent une structure poreuse.

L'écorce a des fibres orientées (Figure 83) quant à la moelle de tournesol, elle a une structure en forme de nid d'abeille (Figure 84) déjà rapportée par Nozahic et al (2012). Cette structure est similaire à celle décrite par El Hadj et al (2012) sur les cellules de lin.

Une double porosité est visible pour la moelle et l'écorce. La plus grande est de l'ordre de 50-200 µm et la plus faible de l'ordre de 2-10 µm.

Pour la plante, la présence de ces capillaires (pores) permet à la sève de circuler à l'intérieur de la tige pour fournir les nutriments nécessaires à la croissance.

Du fait de la présence de ces capillaires, la moelle de tige de tournesol a intrinsèquement de bonnes qualités thermiques car elle est plus poreuse que l'écorce (Pennec et al, 2013). L'emprisonnement d'air ( $\lambda_{\text{air}}$  de  $0,025 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) à l'intérieur de pores permet d'obtenir une faible conductivité thermique.

### 2.3.Caractérisation thermique des broyats de tiges de tournesol

Le renfort est constitué de deux parties aux masses volumiques différentes. En effet, la masse volumique apparente de l'écorce est de  $345 \text{ kg.m}^{-3}$  alors que celle de la moelle se situe entre 21 et  $35 \text{ kg.m}^{-3}$  (Maréchal et Rigal, 1999 ; Magniont, 2010 ; Sun, 2014). Ces densités, qui sont dues à des différences de structure, sont le reflet de la capacité de ces deux composants à emprisonner du gaz et donc de leur potentiel comme isolant thermique. La mesure de la capacité calorifique ( $C_p$ ) qui quantifie la capacité d'un matériau à absorber ou restituer de l'énergie par échange thermique peut être mesurée par DSC. Dans cette étude, cette caractérisation n'a pu aboutir sur la moelle du fait de sa trop faible densité qui ne permettait pas la mise en œuvre de masses d'échantillon suffisantes. La mesure de la capacité calorifique de l'écorce de tournesol ( $C_p$ ) à  $20^\circ\text{C}$  a été déterminée à  $2,4 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Cette valeur est dans la gamme des  $C_p$  des isolants couramment utilisés comme la ouate de cellulose ( $C_p = 1,9 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) ou les panneaux de fibres de bois ( $C_p = 2,1 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ).

La conductivité thermique ( $\lambda$ ) qui s'exprime en  $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  mesure le flux de chaleur par seconde et par mètre carré de surface qui traverse une épaisseur de paroi de 1 m soumise à un écart de température de 1 K. Cette grandeur caractérise l'aptitude d'un matériau à être "traversé" par la chaleur. Plus  $\lambda$  est faible, plus le matériau est isolant. L'évaluation de la conductivité thermique ( $\lambda$ ) sur du vrac de broyats de tiges tournesol non compactés et de différentes granulométries a pu être effectuée via la méthode du Fil Chaud (Neotim, FP2C). Les résultats obtenus sont synthétisés dans le Tableau 23.

**Tableau 23 : Conductivités thermiques mesurées sur du vrac de broyats de tournesol**

<b>Granulométrie (mm)</b>	<b><math>\lambda (\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1})</math></b>
$2 < x < 6$	$0,051 \pm 0,000$
$1 < x < 2$	$0,062 \pm 0,007$
$x < 1$	$0,067 \pm 0,003$

Ils montrent très clairement que les différents broyats de tige de tournesol ont des propriétés d'isolation thermique car leurs conductivités thermiques sont inférieures à  $0,1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , valeur seuil dans le bâtiment (Abdou et Boudaiwi, 2013 ; Lemaitre, 2011).

Les conductivités thermiques observées apparaissent comme inversement proportionnelles à la granulométrie du broyat.

Les valeurs de conductivités thermiques obtenues apparaissent donc comme " compétitives " de celles d'autres isolants biosourcés tels que la paille, le chanvre ou le lin (Gallauziaux et Fedullo, 2011).

Pennec et al (2013) ont évalué la conductivité thermique de la moelle de tournesol de granulométrie située entre de 2 et 5 mm à  $0,045 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  via la méthode du Disque Chaud. Ce résultat n'est pas surprenant étant donné que la moelle a une structure en nid d'abeille très poreuse et possède une très faible densité. Il apparaît, donc, comme raisonnable d'attribuer les propriétés d'isolation thermique de la tige de tournesol à ce tissu plus qu'à l'écorce dont le  $\lambda$  mesuré sur la même granulométrie par la méthode du Fil Chaud était de l'ordre de  $0,06 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

#### **2.4. Caractérisation de l'interface liant/renfort**

Cette partie synthétise la procédure adoptée pour la caractérisation des interfaces liant/renfort des composites à base de chitosane et de broyats de tiges de tournesol. L'interface doit être caractérisée afin de connaître la compatibilité des constituants et le comportement macroscopique du composite.

Les mécanismes gouvernant la liaison entre deux matériaux collés sont complexes et partiellement méconnus. L'adhésion en milieu poreux résulte d'un mécanisme en plusieurs étapes. La première correspond à l'établissement du contact entre les matériaux et à la pénétration du liant (chitosane) dans les microporosités de la charge (broyats de tiges de tournesol). La seconde correspond à la création de liaisons physiques et chimiques susceptibles d'assurer la pérennité de l'assemblage. La profondeur de pénétration du liant dépend à la fois de la texture poreuse du substrat, des propriétés de surface et de la viscosité du liant, elle-même fonction de sa formulation.

La profondeur de pénétration du liant dans le renfort peut être déterminée après marquage du chitosane par la rhodamine isothiocyanate (Figure 85) (Qaqish et Amiji, 1999 et Patel et al, 2013b).

### Moyens mis en œuvre :



Moelle



Ecorce



Moelle+Ecorce



Chitosane 4 % (m/v)  
Acide Acétique 1 % (v/v)  
→  
+ Rhodamine  
isothiocyanate (RITC)



*Figure 85 : Marquage du chitosane à la rhodamine isothiocyanate pour le suivi de pénétration dans le renfort*

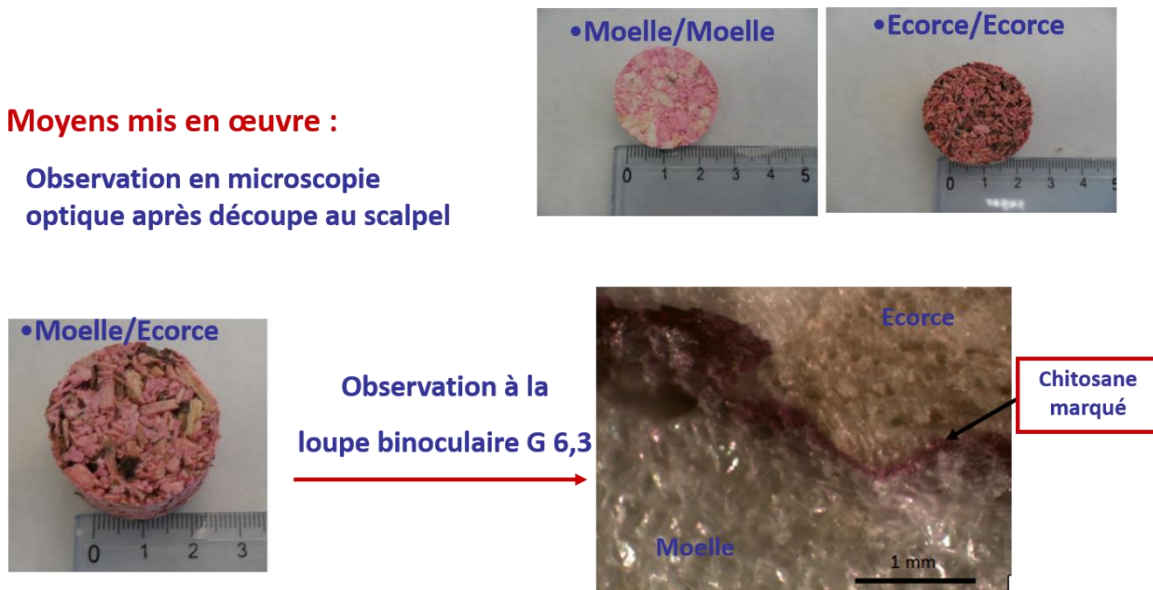
Le chitosane marqué a ensuite été utilisé afin de préparer trois types de composites : "chitosane marqué/broyats de tiges de tournesol", "chitosane marqué/moelle de tournesol" et "chitosane marqué/écorce de tournesol" (Figure 86). La granulométrie des particules végétales était située entre 2 et 5 mm et le ratio massique chitosane marqué/renfort de 6,6 % (m/m). Une pression de compactage des composites de 32 kPa a été appliquée lors de la préparation des composites.

Ces composites ont été observés en microscopie optique (grossissement 6,3) (Figure 86) et ont permis de montrer sans ambiguïté que le chitosane adhère aux particules végétales sans pénétrer au travers des parois cellulaires de la moelle et de l'écorce. Il n'atteint donc pas les lumens des cellules malgré leur double porosité et la pression de compactage (32 kPa) appliquée.



### Moyens mis en œuvre :

Observation en microscopie  
optique après découpe au scalpel



*Figure 86 : Observations à la loupe binoculaire de l'interface liant/renfort d'un composite chitosane marqué-broyat de tiges de tournesol*

Ces observations confortent les résultats préalablement obtenus par Patel et al (2013b) sur des éprouvettes de bois collées par un adhésif à base de chitosane qui ne pénètre pas dans les cellules du bois. Elles nous permettent donc de conclure que le chitosane utilisé comme liant dans la conception d'un composite devrait préserver les propriétés d'isolation thermique du renfort. La viscosité des solutions de chitosane apparaît comme étant à l'origine de cette non pénétration.

## 2.5. Conclusion intermédiaire

Cette seconde partie portait sur la caractérisation des broyats de tiges de tournesol avant leur utilisation comme renfort de matériaux isolants.

Des différences biochimiques structurales et thermiques ont été observées sur la moelle et l'écorce de tournesol. La moelle dotée d'une faible densité, riche en cellulose et de structure très poreuse est responsable de la propriété d'isolation thermique. L'écorce qui a une teneur en lignine élevée contribue principalement aux propriétés mécaniques de la tige de tournesol.

Les broyats de tige de tournesol peuvent être qualifiés d'isolants thermiques avec une conductivité thermique de l'ordre de  $0,5 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , lorsque la granulométrie est supérieure à 2 mm, ce qui est proche des isolants d'origine végétale en vrac comme le chanvre ou la paille.

Les résultats obtenus confirment la potentialité des broyats de tiges de tournesol comme renfort de matériaux isolants ainsi que celle du chitosane pour amalgamer ces particules végétales. En effet, malgré une bonne adhérence du liant sur le renfort, il n'y a pas de pénétration du chitosane à l'intérieur de la porosité du renfort.

### 3. Conception de composites

#### 3.1. Réflexions sur la conception des composites

Après avoir caractérisé séparément les parties constitutives du composite, c'est à dire, le liant à base de chitosane et le renfort à base de broyats de tige de tournesol nous nous sommes intéressés au développement et à l'optimisation d'un procédé de fabrication des composites chitosane-broyats de tiges de tournesol.

Des essais préliminaires de conception de composites chitosane/ broyats de tiges de tournesol (après un simple mélange des particules avec une solution de chitosane suivi d'un compactage et d'un séchage) ont montré la faisabilité de ce mélange et de l'obtention d'un composite.

A titre d'exemple, nous avons conçu trois types de composites "chitosane/moelle", "chitosane/écorce" et "chitosane broyats de tournesol" et nous avons évalué le degré de porosité de ces composites via la méthode décrite au niveau du Chapitre 2 paragraphe 5.1. Chaque type de composite a été préparé trois fois dans des moules de 180 mm x 50 mm x 50 mm avec trois granulométries différentes de broyats (entre 10 et 5 mm, entre 5 et 2 mm et entre 2 et 1 mm), avec un ratio chitosane/broyats de 6,6 % (m/m) et une pression de compactage de 32 kPa. La Figure 87 montre des exemples des différents composites obtenus.



*Figure 87 : Composites "chitosane/broyats", "chitosane/moelle" et "chitosane/écorce" préparés pour les mesures de porosités*

Le Tableau 24 résume les résultats obtenus en termes de degrés de porosités sur ces différents composites.

**Tableau 24 : Degrés de porosité de composites "chitosane/broyats", "chitosane/moelle" et "chitosane/écorce" en fonction de la granulométrie des particules.**

*La répartition massique écorce/moelle dans le composite "chitosane/broyats" est de 84/16.*

<b>Granulométrie</b>	<b>Composite chitosane/broyas</b>	<b>Composite chitosane/moelle</b>	<b>Composite chitosane/écorce</b>
5<x<10	55 ± 5 %	77 ± 1 %	60 ± 5 %
2<x<5	57 ± 3 %	75 ± 2 %	60 ± 8 %
1<x<2	52 ± 8 %	74 ± 5 %	53 ± 7 %

On remarque que les composites à base de moelle présentent les degrés de porosité les plus élevés entre 74 et 77 % lorsque la granulométrie est supérieure à 5 mm ce qui suggère un apport de porosité interne dû à la structure en nid d'abeille de la moelle. Les composites à base d'écorce ont des degrés de porosité de l'ordre de 60 % qui peuvent être expliqués par la création de pores (de vides) au moment de la fabrication des composites. Quant aux composites chitosane/broyats de tiges de tournesol, ils ont des degrés de porosité de l'ordre de 55 % avec une répartition massique moelle/écorce de 16/84. Ces porosités peuvent être apportées soit par la moelle (porosité interne) soit par la création de pores avec l'écorce. Ces premiers résultats avec un taux de porosité assez élevé devraient confirmer la potentialité d'isolation thermique des composites chitosane/broyats de tiges de tournesol.

Par la suite, les impacts de la granulométrie des broyats de tiges de tournesol, le ratio massique chitosane/broyats de tournesol et la pression de compactage sur les propriétés mécaniques et thermiques des composites ont été étudiés. Les composites obtenus ont été caractérisés mécaniquement en traction et en compression afin de valider leur manipulation future dans un contexte professionnel.

Au vu des outillages analytiques disponibles pour les caractérisations thermiques (Fil Chaud) et mécaniques (machine de traction/compression), deux types de moules dévissables en PVC de dimensions 180 mm x 50 mm x 50 mm et 180 mm x 50 mm x 120 mm ont été conçus au laboratoire pour obtenir différents spécimens.

Le moule de dimension 180 mm x 50 mm x 50 mm a été mis en œuvre pour l'obtention de composites analysables mécaniquement en traction et le moule de 180 mm x 50 mm x 120 mm a été conçu pour l'obtention de composites analysables mécaniquement en compression. Les dimensions de ces moules permettent d'obtenir des échantillons analysables thermiquement via la méthode du Fil Chaud où une surface de 180 mm x 50 mm est suffisante.

Il est à noter qu'une cinétique de séchage par pesée a permis de déterminer le temps de séchage nécessaire. Ce dernier a été évalué à 50 h quelle que soit la granulométrie des particules de tournesol pour les composites de 180 mm x 50 mm x 20 mm et à 70 h pour les composites de 180 mm x 50 mm x 80 mm.

Par ailleurs, afin de minimiser le nombre d'essais un plan d'expérience composite centré a été établi. Il est constitué au total de 24 essais. Les paramètres constituant ce plan sont de deux types : les paramètres variables (variables opératoires) et les paramètres étudiés. Les paramètres opératoires sont la granulométrie (mm), le ratio massique liant / renfort (% m/m) et la pression de compactage (kPa).

Les paramètres étudiés sont le module d'Young ( $E'$ ) (MPa), la contrainte maximale ( $\sigma_{max}$ ) (MPa) en traction et en compression (dans le sens travers), la limite élastique/plastique conventionnelle à 0,2 % de déformation ( $Rp_{0,2\%}$ ) en compression (dans le sens transverse) et la conductivité thermique  $\lambda$  (W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) sur les deux types de composites (composites réalisés pour les essais de traction et composites réalisés pour les essais en compression).

Les composites préparés pour les essais de traction ont été élaborés dans des moules en PVC de 180 mm x 50 mm x 50 mm puis, après avoir été analysés thermiquement ils ont été découpés avec une scie à ruban pour obtenir des composites de formes élancées de 180 mm x 12 mm x 10 mm pour l'analyse en traction. Les composites préparés pour les essais de compression ont été élaborés dans des moules en PVC de 180 mm x 50 mm x 120 mm, et de la même manière, après avoir été analysés thermiquement, ils ont été découpés avec une scie à ruban pour obtenir des composites de 50 mm x 50 mm x 80 mm (en moyenne) pour l'analyse en compression dans les sens transverse (sens perpendiculaire aux fibres) et travers (sens parallèle aux fibres).

Les pressions de compactage choisies pour ce plan étaient entre 1 et 574 kPa. Les granulométries des particules de tournesol testées se situaient entre 1,6 et 6,3 mm et les ratios massiques chitosane/broyats de tiges de tournesol étaient dans une gamme comprise entre 4,3 et 15,3 % (m/m).

Il est à noter que la détermination des optima de ce plan à la fois en isolation thermique et en résistance mécanique a pu être réalisée en utilisant un modèle quadratique avec interactions.

### 3.2. Résultats du plan d'expérience composite centré

Le plan d'expérience composite centré a permis d'évaluer les coefficients de corrélation entre les variables mesurées (granulométrie, pression de compactage et ratio massique chitosane/renfort) et les variables étudiées ( $E'$ ,  $\sigma_{max}$ ,  $Rp_{0,2}$  % et  $\lambda$ ) (Figure 88).

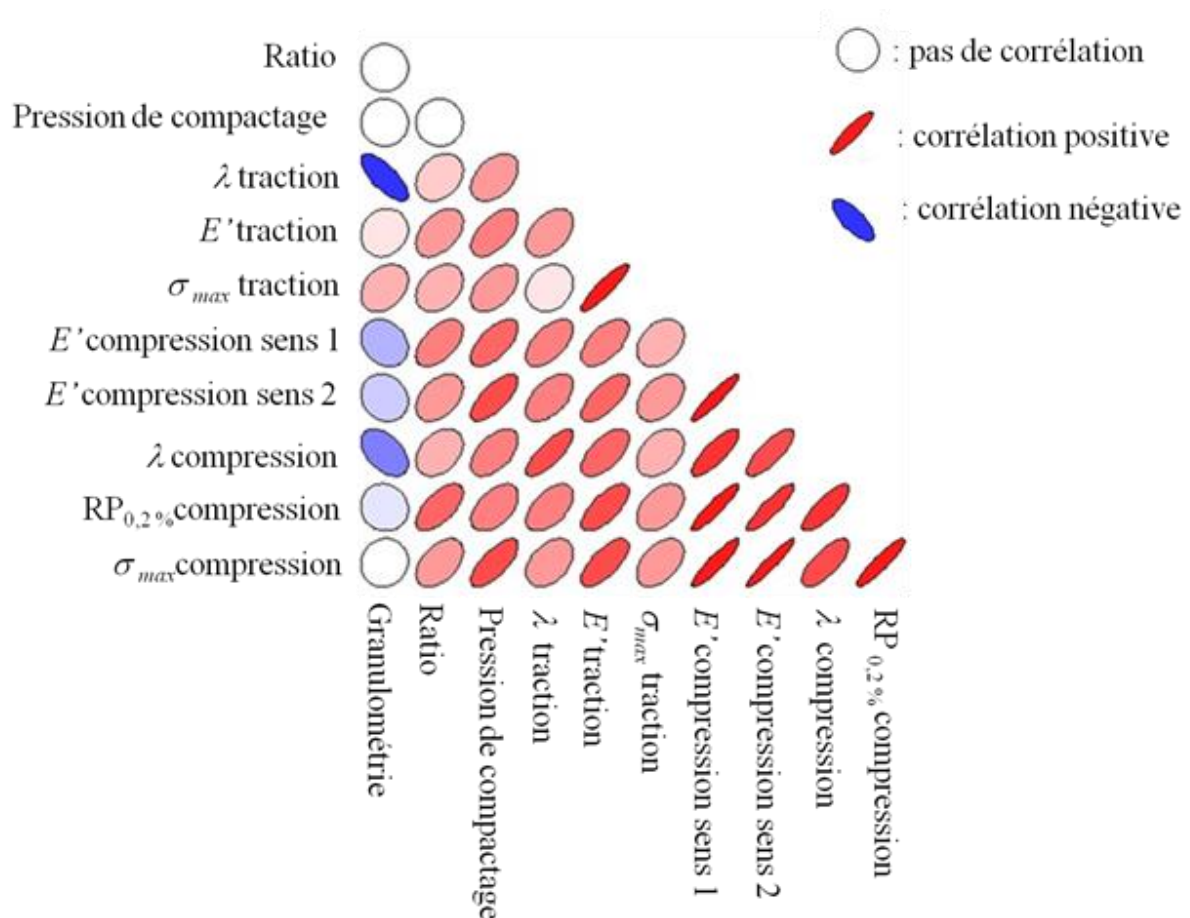
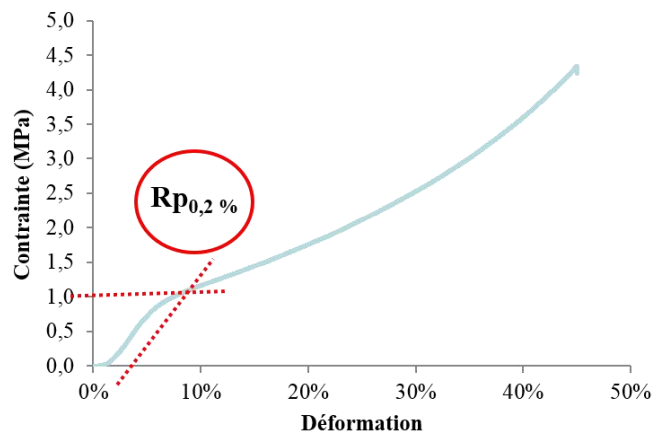


Figure 88: Représentation schématique des corrélations entre les variables mesurées et étudiées

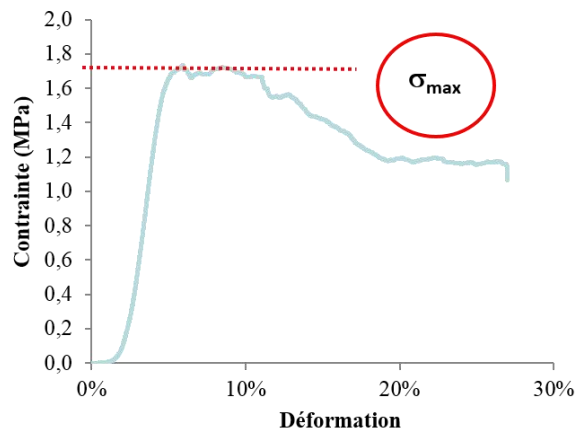
On remarque qu'il y a de fortes corrélations positives entre toutes les variables mécaniques en traction et en compression sens 1 (transverse) et sens 2 (travers) que ce soit pour  $E'$  en traction avec  $E'$  en compression ou pour  $\sigma_{max}$  en traction avec  $\sigma_{max}$  en compression (sens travers) ou  $Rp_{0,2\%}$  (sens transverse).

Du fait de la grande corrélation entre  $\sigma_{max}$  (compression sens 2) et  $Rp_{0,2} \%$  (sens 1) on peut se contenter d'étudier les conditions favorables pour l'obtention de l'optimum de  $\sigma_{max}$  en compression avec les différentes variables opératoires car ce seront les mêmes conditions favorables pour  $Rp_{0,2} \%$ . La Figure 89 montre des exemples de courbes typiques obtenues suite aux essais en compression dans les sens 1 et 2 avec une illustration de l'aspect des échantillons après chaque analyse.

**Sens transverse (sens 1  $\perp$ )**



**Sens travers (sens 2  $//$ )**



*Figure 89 : Courbes typiques contrainte-déformation obtenues sur les composites du plan composite centré dans le sens 1 (transverse) et dans le sens 2 (travers) en compression et mesure des performances mécaniques ( $Rp_{0,2\%}$ ) et ( $\sigma_{max}$ )*

La Figure 88 montre également une corrélation négative entre la granulométrie et les conductivités thermiques ( $\lambda$  des échantillons de traction et de compression) ce qui signifie que plus la granulométrie augmente et plus la conductivité thermique diminue du fait de la présence d'air, autrement dit, plus la granulométrie diminue et plus la conductivité thermique



augmente ce qui constitue donc une perte des performances d'isolation thermiques pour le matériau.

### 3.2.1. Effet de la pression de compactage

Les pressions de compactage utilisées pour fabriquer des composites (entre 1 et 574 kPa) influencent significativement leurs propriétés thermiques et mécaniques. Les résultats issus du plan ont montré que les conductivités thermiques optimales, c'est-à-dire les plus faibles possibles, ont été obtenues avec des pressions de compactage de 1 kPa pour les échantillons préparés pour les mesures en compression avec une conductivité thermique de  $0,058 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , et de 574 kPa MPa pour les échantillons préparés pour les mesures en traction avec une conductivité thermique de  $0,056 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  (Figure 90). D'un point de vue thermique, le matériau le plus compacté préparé pour les essais de traction (574 kPa) donc contenant moins d'air ne devrait pas apparaître comme ayant la conductivité thermique la plus faible ( $0,056 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) car ce dernier renferme théoriquement moins d'air que les composites moins compactés (Figure 90). Ce phénomène surprenant peut être expliqué par la création de transferts de chaleur radiatifs, c'est-à-dire par rayonnement plus importants sur ce type de matériau fortement compacté et de faible densité comme cela a été rapporté par Pennec et al (2013) pour la moelle de tournesol.

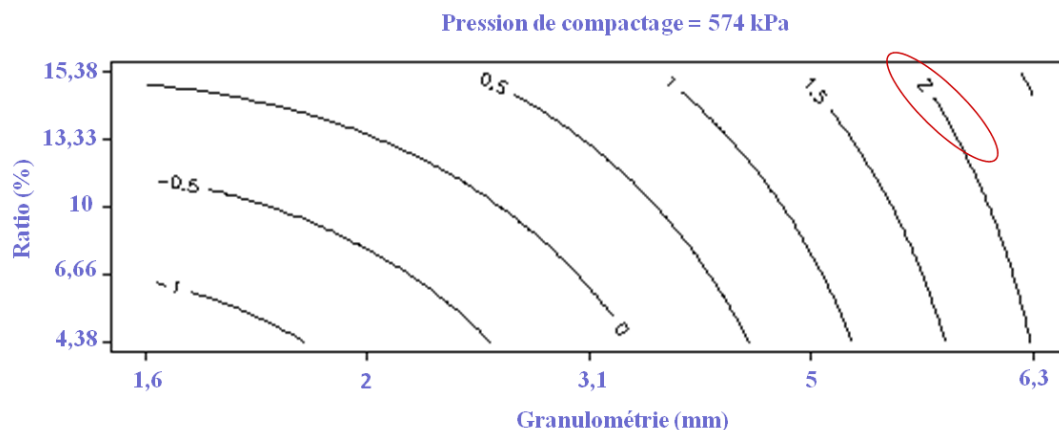


Figure 90 : Surfaces de réponse où la contrainte maximale (MPa) est la plus élevée en traction

Un optimum a pu être identifié pour les performances mécaniques ( $E' = 250 \text{ MPa}$  et  $\sigma_{max} = 2,6 \text{ MPa}$ ) (Figures 90 ; 91 ; 92 et 93) sur les composites préparés pour les essais de traction et de compression avec une pression de compactage de 574 kPa.



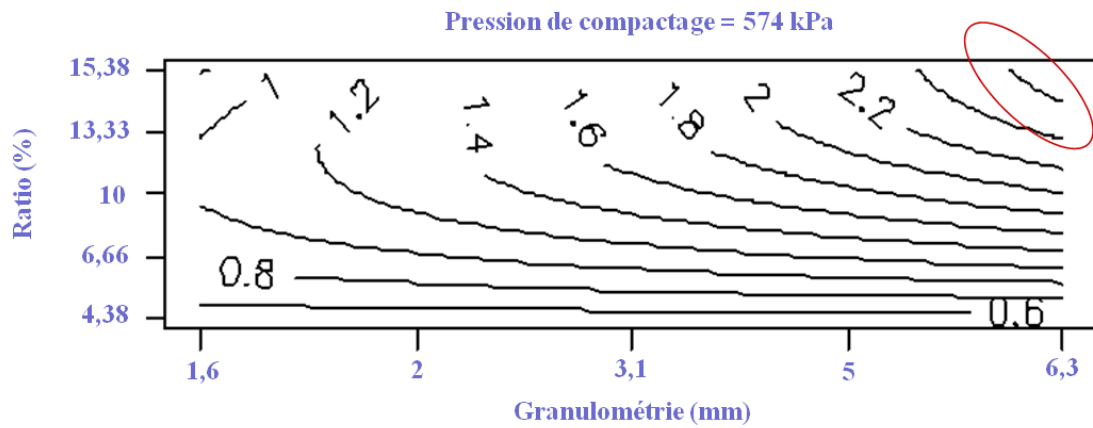


Figure 91 : Surfaces de réponse où la contrainte maximale (MPa) est la plus élevée en compression

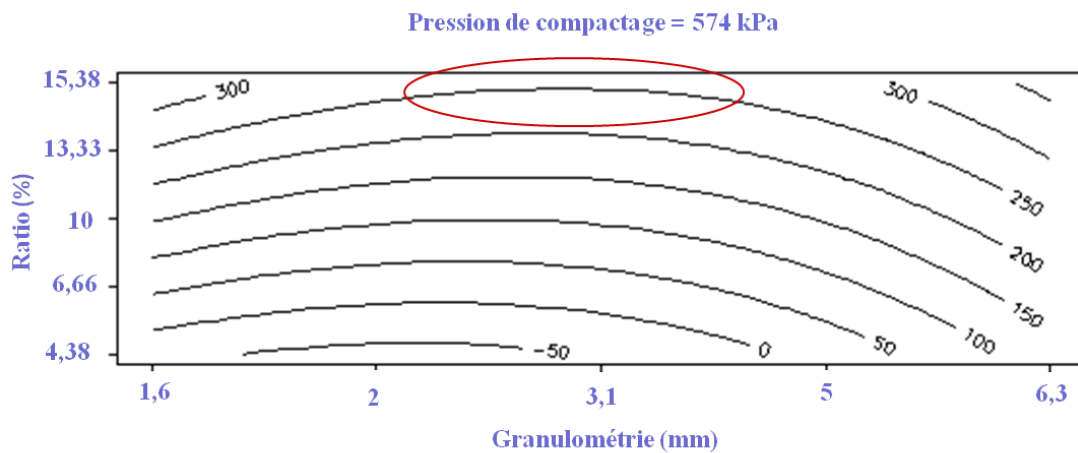


Figure 92 : Surfaces de réponse où le module d'Young (MPa) en traction est le plus élevé

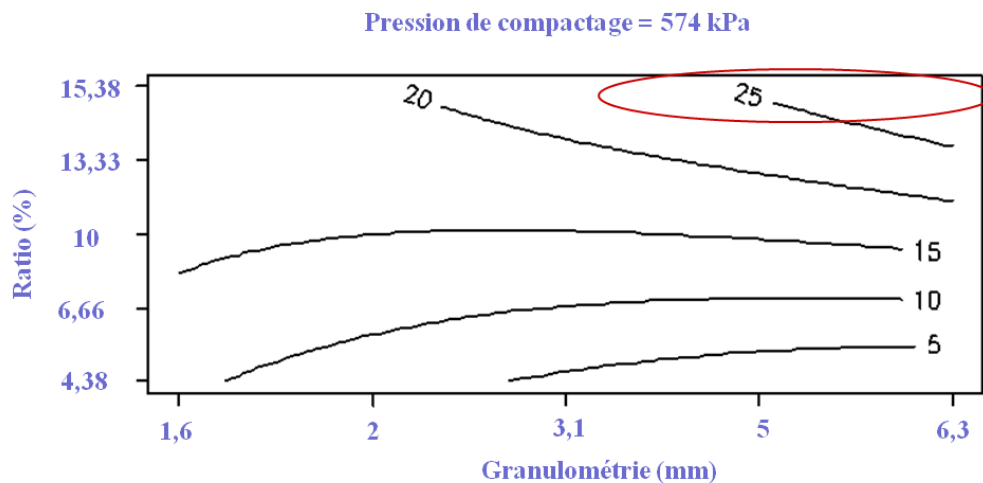


Figure 93 : Surfaces de réponse où le module d'Young (MPa) en compression est le plus élevé

Des performances mécaniques élevées ( $E'$  et  $\sigma_{max}$ ) sont apparues à des pressions de compactage significatives pour les deux types de composites (traction et compression). Du point de vue mécanique, ce comportement se rapproche de celui décrit dans les travaux de

Nguyen et al (2010) qui ont montré que le compactage conduit à des gains de force pour les composites de type "béton de chanvre".

Dans l'optique de préparer les composites "chitosane/broyats de tiges de tournesol" utilisables dans le bâtiment (panneaux de dimensions de l'ordre de 30 cm x 30 cm x 20 cm) la connaissance des taux de compactage qui représentent le rapport entre le volume final du composite après compactage et son volume initiale est nécessaire. Il est à noter que l'étape de compactage oriente aléatoirement dans le sens horizontal les broyats de tiges de tournesol.

Dans notre cas, les taux de compactage ont été notés pour chaque type de composite du plan d'expérience. Sur les composites réalisés pour les essais de compression, ces taux variaient de 0 % (pour les pressions de compactage de 1 kPa) à 25 % (pressions de 574 kPa) en passant par les taux suivants : 14 % (32 kPa) ; 20 % (156 kPa) et 22 % (373 kPa).

Pour les composites réalisés pour les essais de traction, les taux de compactage variaient entre 0 % (1 kPa) et 50 % (156, 373 et 574 kPa) en passant par un taux de 20 % (32 kPa).

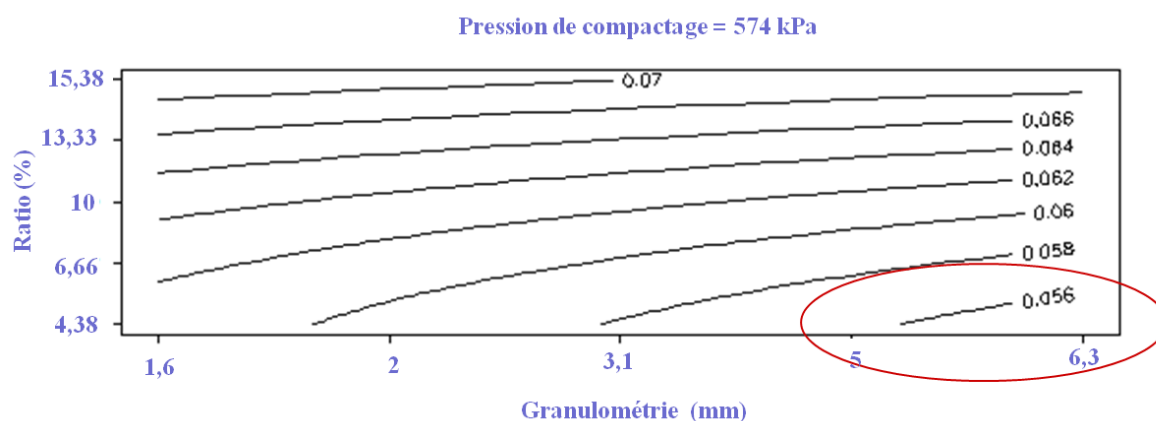
A pressions de compactage équivalentes, les taux de compactage ne sont donc pas les mêmes pour les composites réalisés pour les essais en traction et en compression. Ce constat s'explique par les différences de quantités de broyats pour les deux types de composites (60 g pour les composites pour les essais de traction et 120 g pour les composites réalisés pour la compression). Par ailleurs, des effets de bord plus importants ont été observés sur les composites réalisés pour les essais en traction du fait de leur faible épaisseur (entre 15 et 20 mm) par rapport aux échantillons destinés aux tests en compression (entre 70 et 120 mm).

Par ailleurs, les densités apparentes des composites sont un autre paramètre important à prendre en compte. Elles permettent d'envisager le type de manœuvres (ouvrages) pour la future mise en œuvre des composites dans le bâtiment (panneaux porteurs, avec ou sans ossatures...). Les masses volumiques apparentes des composites développés dans ce plan d'expérience à différentes pressions de compactage ont été évaluées entre 150 à 200 kg.m<sup>-3</sup>. Ce résultat permet de qualifier ces composites comme "rigides" en se basant sur la nomenclature dédiée aux panneaux de bois (STEICO, 2014).

### **3.2.2. Effet du ratio massique liant/renfort**

Différents ratios liant/renfort allant de 4,3 à 15,3 % (m/m) ont été testés dans cette étude.

Les propriétés mécaniques des composites "chitosane/ broyats de tiges de tournesol" atteignent pour un ratio liant/renfort 15,3 % une  $\sigma_{max}$  de 2,6 MPa et un  $E'$  à 250 MPa en traction tandis que les performances en compression atteignent au maximum 2 MPa pour  $\sigma_{max}$  et 25 MPa pour  $E'$ . L'augmentation du ratio chitosane/renfort est logiquement corrélée avec l'augmentation de la résistance mécanique pour le module d'Young (Figures 92 et 93) et pour la contrainte maximale en compression (Figure 91). Aucun effet significatif n'est observé en ce qui concerne la contrainte maximale en traction (Figure 90). Cette augmentation des performances mécaniques est corrélée avec une perte des performances thermiques ( $\lambda$  de 0,066 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) (Figure 94) du fait de l'augmentation des ponts thermiques dans le composite et d'une diminution de l'espace poreux dans les broyats de tournesol (Pennec et al, 2013).

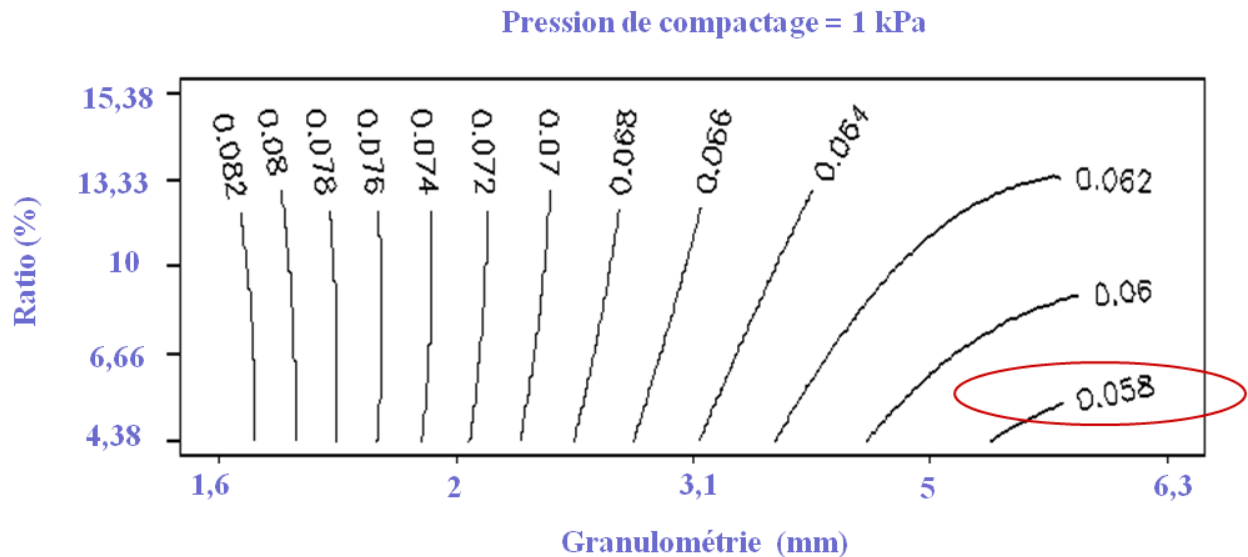


**Figure 94 : Surfaces de réponse où la conductivité thermique est optimale sur les composites fabriqués pour les essais en traction**

Ces résultats révèlent que ce type de composite biosourcé présente des propriétés mécaniques plus élevées que le béton de chanvre qualifié d'isolant "vert". En effet, la résistance à la compression (équivalente à la contrainte maximale en compression) de ce produit est décrite comme inférieure à 2 MPa (Nozahic et Amziane, 2012). Par ailleurs, Elfordy et al (2008) ont mesuré à la fois le module d'Young et la résistance à la compression de blocs de béton de chanvre avec différentes masses volumiques (entre 291 à 481 kg.m<sup>-3</sup>) et ont obtenu des modules d'Young compris entre 7 et 35 MPa et des résistances à la compression entre 0,18 et 0,8 MPa.

Sachant qu'un matériau est qualifié d'isolant lorsque sa conductivité thermique est inférieure à 0,1 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> (Abdou et Boudaiwi, 2013), les composites obtenus dans cette étude peuvent être considérés comme des isolants en raison de leur conductivité thermique évaluées pour les

meilleures entre 0,056 (ratio 4,38 %) (Figure 93) et 0,058 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> (ratio 4,38 %) (Figure 95) en fonction des conditions de fabrication.



**Figure 95 : Surfaces de réponse où la conductivité thermique est optimale sur les composites fabriqués pour les essais en compression**

Ces performances thermiques sont meilleures que celles des panneaux de fibres de tournesol ( $\lambda = 0,088 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) développés par Evon et al (2014) et sont également compétitives des matériaux biosourcés isolants disponibles sur le marché, comme le béton de chanvre ( $\lambda$  entre 0,07 à 0,48 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>), ou les blocs de pailles ( $\lambda$  entre 0,05 à 0,075 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) (Chikhi et al, 2013 ; Gallauziaux et Fedullo, 2011 ; Elfordy et al, 2008 ). Ces performances thermiques sont également proches de celles des matériaux isolants couramment utilisés dans le bâtiment tels que la laine de roche ( $\lambda = 0,04 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) ou la laine de verre ( $\lambda = 0,035 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) (Abdou et Boudaiwi, 2013 ; Gallauziaux et Fedullo, 2011). Cependant, d'un point de vue mécanique, ces isolants ont une très faible résistance mécanique et exigent des procédés spécifiques pour leur pose dans le bâtiment.

### 3.2.3. Effet de la granulométrie

Plusieurs granulométries ont été testées dans ce plan d'expérience composite centré : 1,6 mm ; 2 mm ; 3,1 mm ; 5 mm et 6,3 mm. Une granulométrie de broyats de tiges de tournesol élevée (supérieure à 3,1 mm) permet l'obtention de composites aux performances thermiques ( $\lambda = 0,056\text{-}0,058 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) et mécaniques ( $E' = 250 \text{ MPa}$  et  $\sigma_{max} = 2,6 \text{ MPa}$ ) meilleures que ce soit pour les composites préparés pour les essais mécaniques en traction ou en compression (Figure 90 à Figure 95).

Par exemple, avec l'utilisation d'une granulométrie de 1,6 mm les performances citées peuvent être altérées jusqu'à des valeurs de 0,8 MPa pour  $\sigma_{max}$  (Figure 91), 10 MPa pour  $E'$  (Figure 93) et  $0,082 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  pour  $\lambda$  (Figure 95) sur les composites préparés pour la compression.

Du point de vue de la résistance thermique, l'augmentation des performances avec de fortes granulométrie s'explique par le volume d'air plus important emprisonné dans le composite ( $\lambda$  de l'air =  $0,025 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ). D'un point de vue mécanique on peut attribuer la diminution des performances en présence de faibles granulométries par une surface plus importante de particules à lier pour le liant. Donc, pour des ratios de "liant/renfort" identiques les granulométries les plus fortes permettent d'obtenir les composites les plus performants.

### 3.2.4. Bilan sur les résultats du plan d'expérience composite centré

Le Tableau 25 résume les résultats issus du plan d'expérience composite centré pour les propriétés mécaniques et thermiques des composites en fonction de la pression de compactage, de la granulométrie des broyats et du rapport massique chitosane/broyats.

Les propriétés mécaniques optimales ( $E' = 250 \text{ MPa}$  et  $\sigma_{max} = 2,6 \text{ MPa}$ ) sont obtenues sur les composites préparés avec une pression de compactage élevée (574 kPa), un ratio liant/renfort important (15,3 %) et une forte granulométrie de broyats (6,3 mm).

Les conductivités thermiques les plus faibles sont obtenues lorsque le ratio de chitosane/broyats est faible (4,3 %), que la granulométrie est forte et que la pression de compactage est élevée (574 kPa) pour les échantillons en traction ( $\lambda = 0,056 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) et faible (1 kPa) pour les échantillons en compression ( $\lambda = 0,058 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ).

**Tableau 25 : Propriétés mécaniques et thermiques des matériaux composites chitosane / broyats de tiges de tournesol, en fonction de la pression de compactage, de la granulométrie des broyats de tournesol et du rapport massique chitosane/tournesol**

	Propriétés optimales	Compactage (kPa)	Granulométrie (mm)	Ratio (m/m) chitosane/tournesol (%)
<b>Traction</b>	$E' = 250 \text{ MPa}$	574	3,1	15,38
	$\sigma_{max} = 2 \text{ MPa}$	574	6,3	/*
	$\lambda = 0,056 \text{ W.m}^{-1}.\text{k}^{-1}$	574	6,3	4,38
<b>Compression</b>	$E' = 25 \text{ MPa}$	574	6,3	15,38
	$\sigma_{max} = 2,6 \text{ MPa}$	574	6,3	15,38
	$\lambda = 0,058 \text{ W.m}^{-1}.\text{k}^{-1}$	1	6,3	4,38

\*Absence d'effet significatif observé

Au niveau français, il n'y a pas d'exigences minimales requises pour les performances mécaniques des matériaux isolants. Cependant, au niveau européen, on peut citer la norme allemande DIN 4108-10 qui exige une résistance à la compression, pour des panneaux isolants,  $\sigma_{max}$  supérieure ou égale à 20 kPa et une résistance à la traction supérieure ou égale à 7,5 kPa. Dans notre cas, les composites élaborés ont des propriétés mécaniques jusqu'à 40 fois supérieures à ces exigences du bâtiment.

### 3.2.5. Caractérisation des performances acoustiques

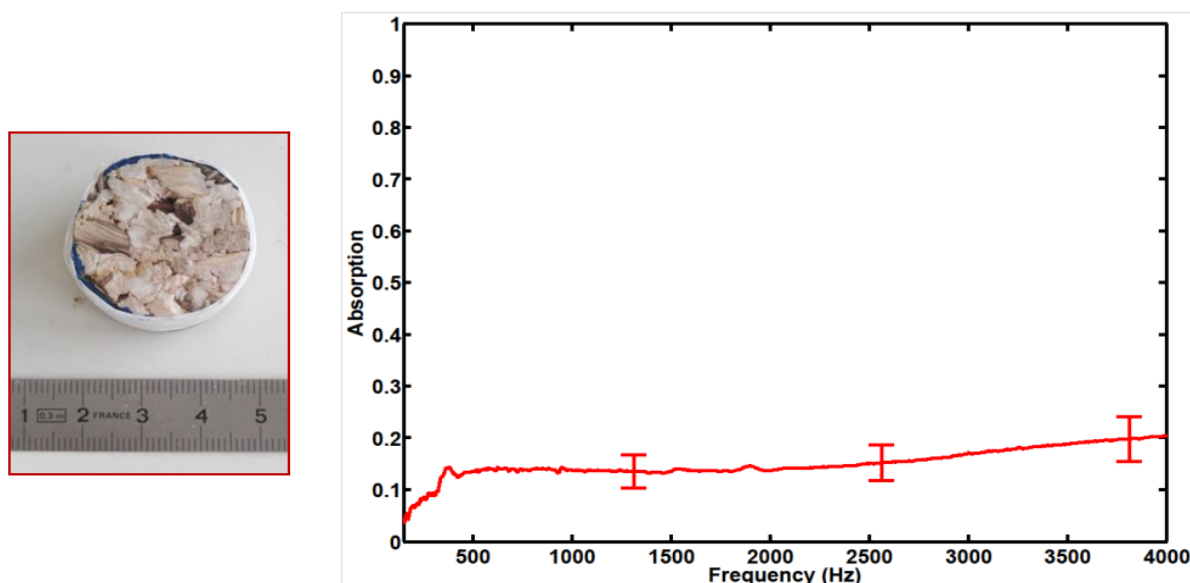
Une des demandes de l'industrie du bâtiment est l'utilisation de matériaux de construction multifonctionnels pouvant satisfaire des exigences mécaniques, thermiques et acoustiques (Glé et al, 2011). Le coefficient d'absorption acoustique représente la capacité d'un revêtement à absorber l'énergie d'une onde sonore. Ce chiffre varie de 0 à 1. Plus il est proche de 1, plus le matériau est absorbant.

Par conséquent, la caractérisation acoustique par mesure du coefficient d'absorption acoustique ( $\alpha$ ) a été réalisée sur les composites issus du plan d'expérience composite centré et présentant le meilleur compromis entre leurs propriétés thermiques et mécaniques.

Ces derniers sont des composites réalisés à partir de particules de 5 mm de broyats de tiges de tournesol, avec un rapport massique de 6,6 % de chitosane/broyats de tiges de tournesol et compactés sous une pression de 32 kPa.

Après une découpe à l'aide d'un emporte-pièce de 30 mm de diamètre, des disques de 29 mm de diamètre ont été obtenus et ont été analysés par la méthode du tube d'impédance.

La Figure 96 représente le coefficient d'absorption acoustique ( $\alpha$ ) d'un composite, d'une épaisseur de 13 mm, sous une fréquence allant de 0 à 4000 Hz. Il faut noter que cette gamme de fréquences est utilisée dans le domaine de la construction afin d'évaluer les propriétés acoustiques des matériaux d'isolation (El Hajj et al, 2011).



**Figure 96 : Mesure du coefficient d'absorption acoustique ( $\alpha$ ) sur un composite chitosane/broyats de tiges de tournesol**

Lorsque  $\alpha$  tend vers 1, toute l'énergie de l'onde incidente est absorbée et quand  $\alpha = 0$ , le son n'est pas absorbé (El Hajj et al, 2011). Le coefficient d'absorption acoustique du composite est inférieure à 0,5 ( $\alpha \approx 0,2$  entre 2500 à 4000 Hz). Sachant que d'autres composites isolants développés, comme le composite "fibres de canne à sucre / polyester", sont dotés d'un coefficient d'absorption  $\alpha \geq 0,5$  à 3500 Hz (Putra et al, 2013) la performance acoustique du composite développé dans cette thèse peut être considéré comme faible. Si le composite a une structure dite " serrée ", l'onde acoustique ne peut pas pénétrer en elle, comme cela a été décrit pour le béton cellulaire (Cerezo, 2005).

L'absorption acoustique dans un matériau poreux dépend fortement de plusieurs paramètres parmi lesquels la résistivité à l'écoulement. Pour des valeurs élevées de résistivité à l'écoulement, l'atténuation du son peut être faible et expliquer les résultats de la Figure 96. De ce fait, des valeurs plus élevées d'absorption acoustique peuvent être attendues pour des matières plus poreuses (Glé et al, 2011 ; Glé et al, 2012).

### **3.3. Conclusion intermédiaire**

L'objectif de cette étude était de développer un procédé de fabrication d'un matériau 100 % naturel à base de broyats de tiges de tournesol lié avec du chitosane en mettant en évidence les facteurs qui influent sur les propriétés mécaniques et thermiques du composite.

Les composites obtenus dans cette étude peuvent être considérés comme isolants du fait de leurs conductivités thermiques comprises entre 0,056 et 0,082 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>.

L'obtention d'un matériau composite chitosane/broyats de tiges de tournesol avec des propriétés thermiques et mécaniques ( $E' = 250$  MPa ;  $\sigma_{max} = 2$  MPa ;  $\lambda = 0,056$  W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> et une masse volumique de 150 kg.m<sup>-3</sup>) compétitives de celles des isolants existants nécessite une granulométrie supérieure à 3,1 mm et un ratio massique en chitosane/broyats de tiges de tournesol de 4,3 %. Il a été clairement montré que plus la pression de compaction était élevée (574 kPa) plus les performances mécaniques du composite étaient améliorées. Les performances mécaniques des composites élaborés dans cette étude sont suffisantes pour assurer leur manipulation (transport et montage).

Cependant, en fonction du type de composite élaboré (pour les essais de traction ou pour les essais de compression) les performances thermiques n'étaient pas les mêmes. En effet, l'optimum de la conductivité thermique (0,056 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) sur les composites pour la traction était atteint lorsque la pression de compactage était la plus élevée (574 kPa) contrairement aux composites réalisés pour les essais en compression où l'optimum en conductivité thermique (0,058 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) est obtenu avec une pression de compactage faible (1 kPa).

Avec une conductivité thermique située entre de 0,056 et 0,082 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> le composite développé reste compétitif, en termes d'isolation thermique, en comparaison avec les autres éco-matériaux disponibles sur le marché, à savoir le béton de chanvre, les panneaux de fibragglo ou l'argile expansée (Gallauziaux et Fedullo, 2011).



De plus, si on souhaite obtenir une résistance thermique de l'ordre de  $4,5 \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$  avec ce composite, l'épaisseur devra être égale à 27 cm ce qui est proche de l'épaisseur de la laine de roche (22 cm) pour la même résistance thermique.

Les différents résultats obtenus confirment les potentialités du chitosane comme liant de sous-produits végétaux.

De plus, un bon compromis entre les propriétés thermiques et les propriétés mécaniques recherchées pour les composites "chitosane/broyats de tiges de tournesol" peut se faire avec la sélection suivante lors de la mise en œuvre des composites : une granulométrie des particules supérieures à 3,1 mm, un ratio massique liant/renfort entre 4 et 15 % et une pression de compactage de l'ordre de 32 kPa.

L'étude acoustique réalisée sur le meilleur composite permet de conclure que ce matériau possède de faibles performances acoustiques.

## **4. Formulation du liant via la réalisation d'un plan d'expérience fractionnaire factoriel**

### **4.1. Objectifs et motivations**

Après avoir développé des composites chitosane/broyats de tiges de tournesol, en mettant en évidence les facteurs influençant les performances thermiques et mécaniques, l'amélioration de la solution liante a été entreprise avec un objectif de diminution du taux de chitosane utilisé pour des raisons écologique et économique.

La motivation écologique est basée sur le compte rendu de plusieurs études environnementales basées sur l'analyse du cycle de vie (ACV) du chitosane, qui présente au moment de sa production un impact environnemental important lié à l'acide chlorhydrique et aux bases fortes utilisés dans l'extraction et dans la désacétylation de la chitine (Leceta et al, 2013b).

La motivation économique est basée sur le coût élevé du chitosane (10 euros/kg) (Patel et al, 2013b) comparé aux liants d'origine minérale comme le ciment (0,25 euros/kg) ou à d'autres liants végétaux moins coûteux comme l'amidon (0,5 euros/kg), le guar (0,5-1 euros/kg) et l'alginate (2-5 euros/kg).

Par conséquent une recherche de formulations appauvries en chitosane a été réalisée en utilisant d'autres polysaccharides susceptibles de renforcer les propriétés liantes du chitosane par interactions ioniques, formation de réseaux interpénétrés, réticulation, plastification, etc.....).

L'utilisation d'agents réticulants ou plastifiants a également été expérimentée dans les formulations. Les mélanges amidon-chitosane ont été largement étudiés pour répondre à diverses questions de propriétés physico-chimiques telles que la plasticité (Lazaridou et Biliaderis, 2002). Il a été observé que l'incorporation de l'amidon, un polymère hydrophile, au chitosane pouvait augmenter l'élasticité et donc la diminution du module d'Young du produit final lorsqu'il y a des interactions entre les groupements hydroxyle de l'amidon et les groupements amine du chitosane (Lazaridou et Biliaderis, 2002).

Le Tableau 26 résume les résultats obtenus lors de l'utilisation de polymères à ratios massiques non-constants en liant/renfort (de 6 à 11 %).

**Tableau 26 : Propriétés mécaniques de composites préparées avec différentes formulations de liants à ratios liant/renfort non constants**

<b>Formulations et ratios (broyats de 5 mm)</b>	<b><math>E'</math> (MPa)</b>	<b><math>\sigma_{max}</math> (MPa)</b>
chitosane 6,6 % (ratio massique liant/renfort)	112,67	0,4
chitosane 6,6 % + alginate 1,7 % (ratio massique liant/renfort de 8,3 %)	120,76	0,4
chitosane 6,6 % + alginate 3,4 % (ratio massique liant/renfort de 10 %)	114,63	0,34
chitosane 6,6 % + alginate 5 % (ratio massique liant/renfort de 11,6 %)	86,06	0,26
chitosane 6,6 % + amidon 1,7 % (ratio massique liant/renfort de 8,3 %)	120,2	0,43
chitosane 6,6 % + amidon 3,4 % (ratio massique liant/renfort de 10 %)	113,34	0,38
chitosane 6,6 % + amidon 5 % (ratio massique liant/renfort de 11,6 %)	128,78	0,45
chitosane 6,6 % + guar 1,7 % (ratio massique liant/renfort de 8,3 %)	137,03	0,43
chitosane 6,6 % + guar 3,4 % (ratio massique liant/renfort de 10 %)	136,6	0,42
chitosane 6,6 % + guar 5 % (ratio massique liant/renfort de 11,6 %)	139,14	0,49
chitosane 6,6 % + glycérol 2 % (v/v) (ratio massique liant/renfort de 6,6 %)	109,03	0,31
chitosane 6,6 % + génipine $0,62 \times 10^{-4}$ % (m/m) (ratio massique liant/renfort de 6,6 %)	185,66	0,69
chitosane 6,6 % + génipine $1,25 \times 10^{-4}$ % (m/m) (ratio massique liant/renfort de 6,6 %)	155,6	0,31

On peut observer une amélioration des performances mécaniques avec les formulations (chitosane 4 % + alginate 1 %) ; (chitosane 4 % + amidon 3 %) ; (chitosane 4 % + guar 3 %) par comparaison avec le témoin (chitosane 4 %) doté d'un module d'Young de 112,67 MPa et d'une contrainte maximale de 0,4 MPa. En effet, avec la formulation (chitosane 4 % + guar 3 %) le module d'Young passe de 112 à 139 MPa et la  $\sigma_{max}$  de 0,4 à 0,49 MPa. Cependant, le ratio massique liant/renfort dépasse les 6,6 %. Il est à noter qu'il n'y a pas d'amélioration significative avec l'ajout du glycérol (2 %) par rapport au témoin contrairement à ce qui été rapporté dans la littérature par Patel et al (2013c). Enfin, une forte amélioration des performances mécaniques avec l'ajout de la génipine est observée.

En effet, le module d'Young et la contrainte maximale ont quasiment doublé avec l'ajout de la génipine (de 112 à 185 MPa pour  $E'$  et de 0,4 à 0,69 MPa pour la  $\sigma_{max}$ ). Il est important de noter que la r tication chimique du chitosane au niveau des fonctions amines primaires induit des modifications de ses propriétés mécaniques telles que l'augmentation de la rigidité (Croisier et Jérôme, 2013). Plusieurs résultats s'accordent à dire que la r tication du chitosane en présence de la génipine peut se faire soit par une première réaction rapide suivie d'une réaction lente, ou par les deux réactions simultanément. La première réaction consiste en une attaque nucléophile (sur l'atome de carbone oléfinique en position C-3 de l'aglycone deoxyloganine) de la génipine par le groupement amine primaire du chitosane, incitant ainsi son cycle aromatique à s'ouvrir (cycle dihydropyrane) pour former un groupement aldéhyde intermédiaire (Hamdine et Heuzey, 2009 ; Mi et al, 2003 ; Muzarelli, 2009). Ce composé peut s'associer en dimères, trimères ou tétramères de génipine et former des ponts qui lieront les chaînes macromoléculaires du chitosane. En d'autres termes, la génipine agit comme un dialdéhyde et ses produits de condensation sont beaucoup plus stables par rapport au glutaraldéhyde (Muzarelli, 2009). La deuxième réaction consiste en une substitution nucléophile du groupement ester sur la chaîne de la génipine pour produire de l'éthanol et former un amide secondaire avec le glucosamine du chitosane. Ainsi les chaînes de chitosane finissent par se lier entre-elles et constituer un réseau tridimensionnel (Hamdine et Heuzey, 2009).

Les essais de formulation du liant (Tableau 26) ont clairement montré la possibilité et la faisabilité d'amélioration des performances mécaniques au sein de l'agrocomposite, notamment avec les mélanges de polymères (ex : chitosane + alginate), mais surtout avec l'ajout de la génipine, agent réticulant " vert ", où les valeurs du module d'Young et de la contrainte maximale sont quasiment doublées en comparaison avec le témoin (chitosane 4 % / broyats de tiges de tournesol).

La conductivité thermique des composites a été mesurée pour chaque formulation testée et a été évaluée entre 0,066 et 0,07 W.m<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> ce qui signifie que la gamme des ratios massiques testés ici (entre 6 et 11 %) n'influence pas de manière considérable ce paramètre.

Tous ces résultats permettent d'envisager de conserver des performances mécaniques et thermiques de qualité tout en diminuant la charge du liant en chitosane.

Pour aboutir à cet objectif un plan d'expérience a été réalisé en s'inspirant, à la fois, des résultats du plan d'expérience composite centré, c'est-à-dire, en fixant la granulométrie des particules à 3-5 mm et la pression de compactage à 32 kPa.

#### 4.2. Réalisation d'un plan d'expérience factoriel fractionnaire

En vue d'identifier les formulations de liant les moins chargées en chitosane qui permettent de conserver les propriétés mécaniques du composite, un plan d'expérience factoriel fractionnaire a été réalisé. Il s'agit d'un plan (1/2) d'un plan factoriel complet  $2^6$  (64 essais) soit  $2^5$  (32 essais expérimentaux). Les facteurs testés dans ce plan d'expérience sont le chitosane ; l'amidon ; le guar ; l'alginate et la génipine (Tableau 27).

Afin de pouvoir comparer les différentes formulations entre elles, celles-ci ont été réalisées à ratio liant/renfort constant.

Les composites ont été élaborés avec une granulométrie des particules de 3-5 mm et une pression de compactage de 32 kPa dans des moules en PVC de 180 mm x 50 mm x 50 pour obtenir des composites analysables mécaniquement en traction après leur découpe en forme rectangulaire de 180 mm x 12 mm x 10 mm. Le module d'Young  $E'$  (MPa) et la contrainte maximale  $\sigma_{max}$  (MPa) en traction ont été modélisés afin d'étudier leur optimum.

*Tableau 27 : Rappel des facteurs et niveaux du plan d'expérience factoriel fractionnaire employés*

Facteurs	Niveaux	% Liant/Renfort (m/m)
Chitosane	4	4,38 ; 3,28 ; 2,19 ; 1,09
Alginate	2	2,92 ; 1,46
Amidon	2	2,92 ; 1,46
Guar	2	2,92 ; 1,46
Génipine	2	$1,25 \cdot 10^{-4}$ ; $0,62 \cdot 10^{-4}$

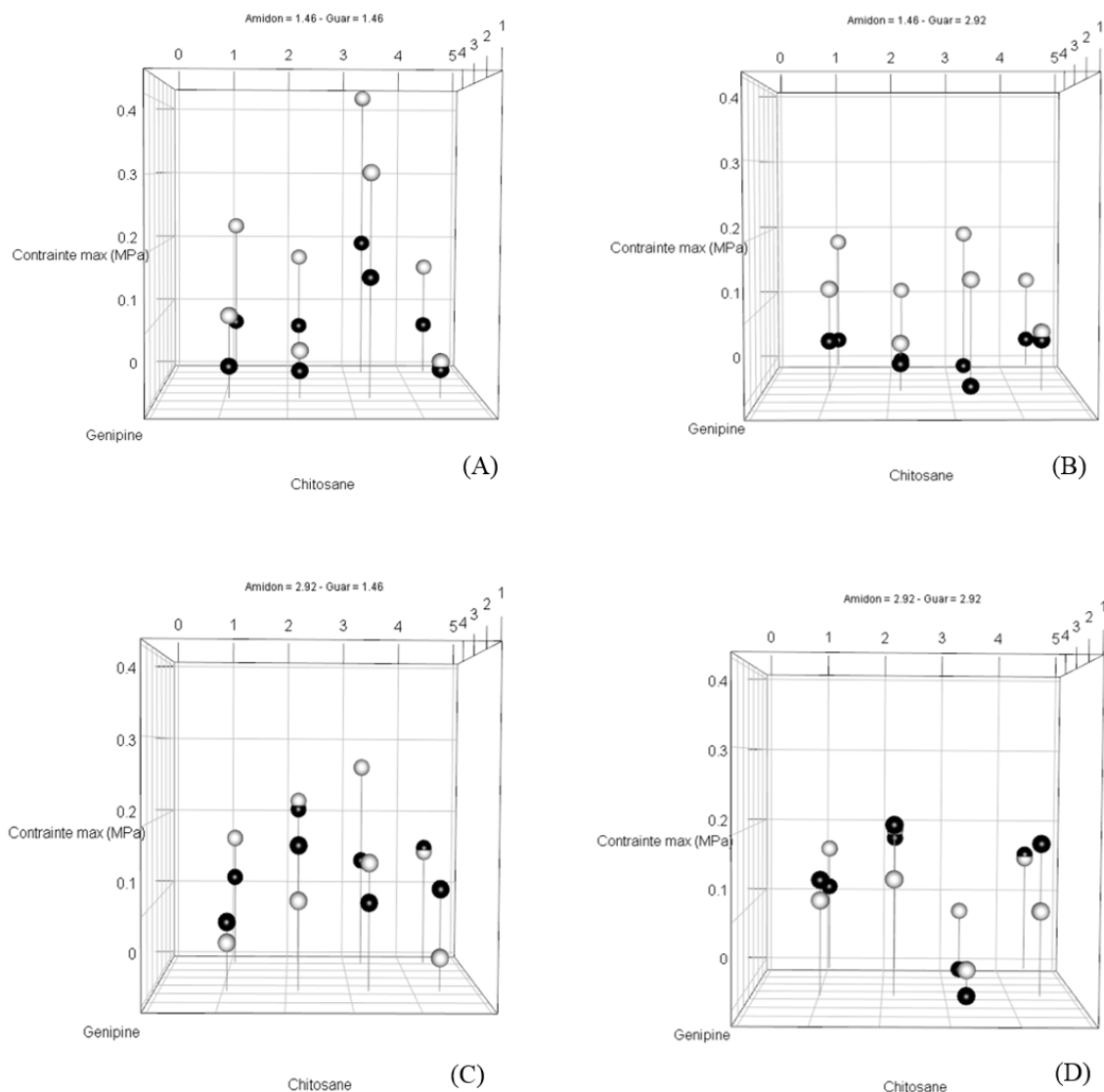
#### 4.3. Performances mécaniques et thermiques des composites obtenus avec la meilleure formulation

##### 4.3.1. Caractérisation des performances mécaniques

Dans cette étude, la résistance mécanique des matériaux composites issus du plan d'expérience a été évaluée.

L'objectif était d'identifier la formulation avec la plus faible teneur en chitosane permettant d'obtenir des valeurs élevées de module d'Young ( $E'$ ) et de contrainte maximale ( $\sigma_{max}$ ).

Tous les composites préparés dans cette étude avaient une masse volumique de  $150 \text{ kg.m}^{-3}$ . La Figure 97 représente les résultats obtenus pour la contrainte maximale ( $\sigma_{max}$ ).



**Figure 97 : Représentations graphiques des contraintes maximales (MPa) en fonction de différents ratios massiques (% m/m) de chitosane, de génipine, d'amidon, de guar et d'alginate. ● représente l'alginate au niveau 2 (alginate/broyats de tournesol de 2,92 %) et ○ représente l'alginate au niveau 1 (alginate/broyats de tournesol de 1,46 %)**

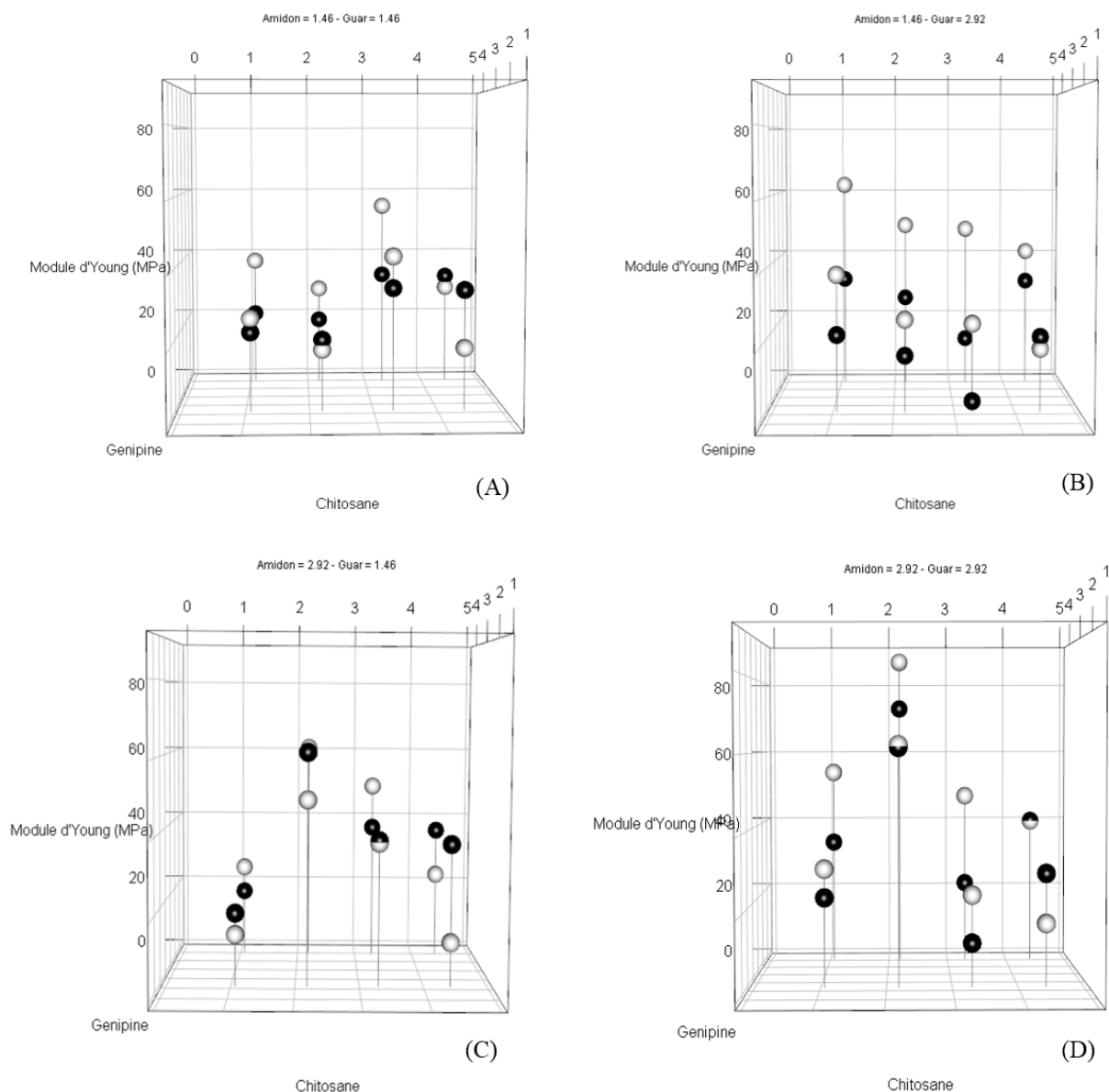
L'optimum de  $\sigma_{max}$  en traction a été évalué à 0,41 MPa (Figure 97-A). Cette valeur est 20 fois supérieure à la spécification du bâtiment pour les isolants (0,02 MPa). Ce résultat a été obtenu avec la formulation contenant un rapport total de liant/renfort de 9 % (m/m) avec 3,28 % de

chitosane, un rapport massique génépine/chitosane de  $38 \times 10^{-4} \%$  (m/m), une teneur en amidon de 1,46 %, une teneur en guar de 1,46 % et une teneur en alginate de 1,46 %.

Il apparait que l'augmentation de la quantité de chitosane dans la formulation est corrélée à l'augmentation de  $\sigma_{max}$  comme rapporté par Chen et Hwa (1996). Ce résultat n'est pas surprenant, car le chitosane à l'état solide obtenu à partir d'une solution de 4% (m/v) est doté d'une  $\sigma_{max}$  (en traction) de 70 MPa et d'un module d'Young de 4 GPa ce qui reflète un comportement rigide. En outre, la présence du guar à 1,46 % (m/m) peut également expliquer l'augmentation de  $\sigma_{max}$ . D'après la littérature, la  $\sigma_{max}$  en traction d'un film obtenu suite au mélange chitosane-guar augmente de 43 MPa   59 MPa lors de l'incorporation du guar au chitosane (Xiao et al, 2003). Un résultat similaire est obtenu dans l'étude de Rao et al (2010) où l'incorporation de la gomme de guar au chitosane a augmenté la  $\sigma_{max}$  du film résultant de 4   10 kPa. Cette augmentation de la  $\sigma_{max}$  pourrait être attribuée à la formation de liaisons hydrogène intermoléculaires entre les groupements ( $\text{NH}_3^+$ ) du chitosane et les fonctions hydroxyles (OH) de la gomme de guar (Rao et al, 2010).

La Figure 98 représente les résultats du plan d'expérience factoriel fractionnaire pour le module d'Young ( $E'$ ). L'optimum en  $E'$  est atteint à 85,8 MPa (Figure 98-D) lorsque la formulation du liant employée était composée d'un rapport total de liant/renfort de 9,5 % (m/m) comprenant un ratio génépine/chitosane de  $105 \times 10^{-4} \%$  (m/m), une teneur en chitosane de 2,19 % (m/m), en amidon de 2,92 % (m/m), en guar de 2,92 % (m/m) et en alginate de 1,46 % (m/m).

Le rapport génépine/chitosane impacte fortement la résistance du matériau final et plus précisément sa rigidité du fait de la création d'un réseau stabilisé par des liaisons covalentes. La faible teneur en alginate est directement corrélée à l'augmentation de la résistance mécanique du composite. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que les interactions ioniques entre les fonctions  $\text{NH}_3^+$  du chitosane et les groupements  $\text{COO}^-$  de l'alginate (Sutherland, 1991; Kaplan, 1998) limitent la réticulation du chitosane par la génépine comme rapporté par Mi et al (2002).



**Figure 98 : Représentations des modules d'Young (MPa) en fonction de différents ratios massiques (% m/m) de chitosane, de génipine, d'amidon, de guar et d'alginate. ● représente l'alginate au niveau 2 (alginate/broyats de tournesol de 2,92 %) et ○ représente l'alginate au niveau 1 (alginate/broyats de tournesol de 1,46 %)**

On peut retenir que les meilleures propriétés mécaniques des agrocomposites obtenues avec ce plan d'expérience sont de 0,4 MPa pour  $\sigma_{max}$  et 85,8 MPa pour  $E'$ .

A partir de ces résultats et dans le but de développer un composite avec moins de quantité de chitosane, le croisement des deux conditions suivantes a été réalisé :



- 1)  $\sigma_{max}$  du composite supérieur à 0,02 MPa (à la fois en traction et en compression), qui est la valeur indiquée dans les spécifications de construction européennes (DIN 4108-10) concernant les isolants thermiques ;
- 2) le niveau le plus bas de chitosane (1,09 %).

Les résultats obtenus issus de ces deux conditions sont résumés au niveau du Tableau 28.

**Tableau 28 : Résultats des tests mécaniques issus du plan factoriel fractionnaire obtenus avec la quantité minimale de chitosane**

Amidon (%) (m/m)	Guar (%) (m/m)	Alginate (%) (m/m)	Génipine (10 <sup>-4</sup> %) (m/m)	Chitosane (%) (m/m)	Génipine/Chitosane (10 <sup>-4</sup> %) (m/m)	$\sigma_{max}$ (MPa)	$E'$ (MPa)
1,46	1,46	1,46	0,62	1,09	56,8	0,11	26,31
2,92	2,92	1,46	0,62	1,09	56,8	0,11	30,56
2,92	2,92	2,92	0,62	1,09	56,8	0,14	23,18
2,92	1,46	1,46	1,25	1,09	114,6	0,16	25,56
2,92	2,92	1,46	1,25	1,09	114,6	0,16	54,18
1,46	1,46	1,46	1,25	1,09	114,6	<b>0,22</b>	38,18

L'optimum de  $\sigma_{max}$  avec le plus bas niveau en chitosane (1,09 %) a été obtenu à 0,22 MPa avec un rapport liant/renfort de 5,5 % (m/m) comprenant un haut niveau de génipine/chitosane de 114 x 10<sup>-4</sup> % (m/m) et un bas niveau d'amidon, de guar et d'alginate à 1,46 % (m/m). Il est à noter que  $\sigma_{max}$  ici est 10 fois plus élevée que la spécification du bâtiment concernant les isolants et le module d'Young du composite obtenu avec cette formulation a été calculé à 38,18 MPa.

De plus, deux échantillons composites avec les dimensions suivantes : 180 mm x 50 mm x 70 mm ont été élaborés avec cette formulation en respectant la même granulométrie des particules (3,1-5 mm) et la même pression de compactage (32 kPa) dans le but d'être analysés en compression dans le sens transverse. La contrainte maximale ( $\sigma_{max}$ ) en compression de ces composites a été évaluée à 0,2 MPa (du même ordre que  $\sigma_{max}$  en traction). Ce résultat révèle que ce type de composite biosourcé présente des propriétés mécaniques compétitives en traction et en compression en comparaison avec d'autres agrocomposites isolants tels que le béton de chanvre (Elfordy et al, 2008 ; Nozahic et Amziane, 2012).

#### **4.3.2. Caractérisation des performances thermiques**

La conductivité thermique ( $\lambda$ ) des composites liants / broyats de tiges de tournesol a été évaluée via la méthode du Fil Chaud sur deux composites (en cinq points) de 180 mm x 50 mm x 15 mm élaborés avec une granulométrie de particules entre 3 et 5 mm, une pression de compactage de 32 kPa et un ratio massique de liant formulé/broyats de 5,5 % comprenant une faible teneur en chitosane (1,09 %) , un ratio génipine/chitosane de  $114 \times 10^{-4}$  % (m/m) et de faibles teneurs en amidon (1,46 %), en guar (1,46 % ) et en alginate (1,46 % m/m). Ces composites analysés présentaient les meilleures performances mécaniques en termes de module d'Young (38 MPa) et de contrainte maximale (0,22 MPa) avec une faible teneur en chitosane (1,09 % m/m). La conductivité thermique a été évaluée à  $0,069 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , ce qui signifie que les composites agrosourcés obtenus après optimisation de la formulation du liant peuvent donc être considérés comme isolants thermiques ( $\lambda$  inférieur à  $0,1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ).

#### **4.4. Conclusion intermédiaire**

Dans cette partie du manuscrit nous avons développé une démarche d'éco-conception avec un objectif de diminution de la quantité de chitosane, pour des raisons économique et environnementale, tout en conservant des propriétés mécaniques satisfaisantes.

Il a clairement été démontré que la réticulation du chitosane par la génipine (réticulation covalente) et l'addition d'autres polymères tels que l'amidon et le guar ont permis de conserver et même d'augmenter les performances mécaniques des composites tout en limitant la charge en chitosane.

Il a été possible d'obtenir des composites avec un rapport massique liant formulé/broyats de tige de tournesol de 5,5 % contenant 1 % de chitosane, soit une diminution de la quantité de 4 à 15 fois par rapport aux quantités initialement utilisées. Ces composites ont des performances thermiques ( $0,07 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) et mécaniques satisfaisantes (contrainte maximale à la rupture d'environ 0,2 MPa en traction et en compression).

## Conclusion générale et perspectives

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du projet ANR DEMETHER qui vise à utiliser des broyats de tiges de tournesol afin d'isoler thermiquement les bâtiments existants par des panneaux constitués de ces mêmes sous-produits. Cette démarche trouve son originalité dans l'utilisation de liants d'origine polysaccharidique pour lier ces sous-produits végétaux, contrairement à d'autres stratégies plus classiques qui emploient des liants d'origine minérale (ciment, chaux) ou synthétique (résine époxy, formaldéhyde). L'objectif global de ce projet est l'obtention de composites biosourcés isolants compétitifs pour leurs performances thermiques, mécaniques et environnementales.

Du fait de ses propriétés adhésives, le chitosane qui est un polysaccharide d'origines animale et fongique, a été sélectionné, comme liant des broyats de tiges de tournesol.

La première partie de cette étude a porté sur la caractérisation physico-chimique du chitosane en solution et à l'état de films (à l'état solide). Cette approche a permis de compléter certaines informations disponibles dans la littérature sur le chitosane lorsque ce dernier est employé avec des concentrations supérieures ou égales à 4 % (m/v) dans de l'acide acétique.

Les résultats obtenus ont montré que les solutions de chitosane présentent un comportement rhéofluidifiant dépendant du taux de cisaillement ce qui signifie qu'une étape d'agitation de la solution de chitosane avant son mélange avec le renfort (broyats de tiges de tournesol) est nécessaire. Les mesures de tension de surface sur les solutions de chitosane ont révélé une grande mouillabilité notamment pour le chitosane à 4 % (m/v) qui présente une tension de surface de 37 mN.m<sup>-1</sup> contre 73 mN.m<sup>-1</sup> pour l'eau pure. Cette faible tension de surface peut être expliquée par la présence de protéines contaminantes à hauteur de 7 %. Cette information n'est pas contraignante vu l'objectif d'utilisation du chitosane comme liant.

Les films de chitosane obtenus à partir d'une solution à 4 % (m/v) se sont révélés être plus rigides (module d'Young de 4 GPa et contrainte maximale de 71 MPa) que les films préparés avec une solution en chitosane plus concentrée à 9 % (m/v) (module d'Young de 2,5 GPa et contrainte maximale de 45 MPa). Cette différence a été confortée par l'analyse DRX qui montre un taux de cristallinité plus important pour les films préparés à partir de solutions à 4 % (m/v).

Du point de vue des propriétés thermiques, les  $T_g$  des échantillons de chitosane ont été mesurées par DSC et confirmées par DMA à 102 et 122° C, en fonction des concentrations

des solutions utilisées pour la réalisation des films. Il apparaît donc que la température de 80 °C (en prenant une marge de sécurité de 20 %) sera la limite supérieure à l'utilisation d'un composite à base de chitosane.

Au vu des résultats de cette première partie, nous avons confirmé la potentialité d'utilisation du chitosane comme un liant présentant un comportement mécanique assimilable à celui des adhésifs synthétiques structuraux comme la résine époxy.

Les broyats de tiges de tournesol sont abondantes en France et en Auvergne et sont très peu valorisées. De ce fait, les broyats de tiges de tournesol ont été sélectionnés dans le cadre du projet DEMETHER et ont constitué la partie " renfort" du composite isolant.

La seconde partie de cette thèse a porté sur la caractérisation des broyats de tiges de tournesol avant leur utilisation comme renfort de matériaux isolants.

Des différences biochimiques structurales et thermiques ont été observées sur la moelle et l'écorce de tournesol. La moelle dotée d'une faible masse volumique ( $21\text{--}35\text{ kg.m}^{-3}$ ), riche en cellulose et de structure très poreuse est responsable de la propriété d'isolation thermique. L'écorce qui a une teneur en lignine élevée (14 %) contribue principalement aux propriétés mécaniques de la tige.

Les broyats de tige de tournesol peuvent être qualifiés d'isolants thermiques avec une conductivité thermique de l'ordre de  $0,5\text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , lorsque la granulométrie est supérieure à 2 mm, ce qui est proche des isolants d'origine végétale en vrac comme le chanvre ou la paille.

La pénétration du chitosane au niveau des cellules du tournesol (moelle et écorce) a été suivie par marquage et par observation microscopique. Malgré une bonne adhérence du liant sur le renfort, il n'y a pas de pénétration du chitosane à l'intérieur de la porosité du renfort, ce qui suggère la préservation des propriétés naturelles du renfort.

Les résultats obtenus dans cette seconde partie confirment la potentialité des broyats de tiges de tournesol comme renfort de matériaux isolants ainsi que la potentialité du chitosane pour amalgamer ces particules végétales.

Dans une troisième partie, nous nous sommes intéressés au développement d'un procédé de fabrication d'un matériau 100 % naturel à base de broyats de tiges de tournesol liés avec du chitosane en mettant en évidence les facteurs qui influent sur les propriétés mécaniques et thermiques du composite. Un plan d'expérience, prenant en compte la granulométrie des broyats de tiges de tournesol, le rapport massique chitosane/tournesol ainsi que la pression de compactage, a permis de procéder à l'élaboration des composites chitosane/tournesol.

Pour ces tests, des moules ont été conçus afin d'obtenir des échantillons analysables en traction et en compression (capables de résister aux phénomènes de flambement et à des résistances en compression élevées).

Un composite aux propriétés d'isolation thermique a bien été développé. En effet, les composites obtenus dans cette étude peuvent être considérés comme isolants du fait de leurs conductivités thermiques comprises entre 0,05 et 0,08  $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  (conductivité thermique est inférieur à 0,1  $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ). A titre d'exemple, l'obtention d'un matériau composite chitosane/broyats de tiges de tournesol avec des propriétés thermiques et mécaniques ( $E' = 250 \text{ MPa}$  ;  $\sigma_{\max} = 2 \text{ MPa}$  ;  $\lambda = 0,056 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et une masse volumique de  $150 \text{ kg.m}^{-3}$ ) compétitives de celles des isolants existants nécessite une granulométrie des particules supérieure à 3,1 mm et un ratio massique en chitosane/broyats de tiges de tournesol entre 4,3 et 15 %. Il a été clairement montré que plus la pression de compaction était élevée (574 kPa) plus les performances mécaniques du composite étaient améliorées. De plus, les performances mécaniques des composites élaborés dans cette étude sont suffisantes pour assurer leurs manipulation.

Par ailleurs, en fonction du type de composite élaboré (pour les essais de traction ou pour les essais de compression) les performances thermiques n'étaient pas les mêmes. En effet, l'optimum de la conductivité thermique ( $0,056 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) sur les composites réalisés pour les tests en traction était atteint lorsque la pression de compactage était la plus élevée (574 kPa) contrairement aux composites réalisés pour les essais en compression où l'optimum en conductivité thermique ( $0,058 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) était obtenu avec une pression de compactage faible (1 kPa). Cependant, avec des conductivités thermiques entre 0,056 et 0,08  $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ , les composites développés restent compétitifs, en termes d'isolation thermique, en comparaison avec les autres éco-matériaux disponibles sur le marché, à savoir le béton de chanvre, les panneaux de fibragglo ou l'argile expansée. Un bon compromis entre les propriétés thermiques et mécaniques recherchées pour les composites peut se faire avec la sélection d'une granulométrie des particules supérieures à 3,1 mm, un ratio massique liant/renfort à 6,6 % (entre 4 et 15 %) et une pression de compactage de l'ordre de 32 kPa. L'étude acoustique effectuée sur un composite obtenu suite à ce compromis permet de conclure que ce matériau possède de faibles performances acoustiques (coefficient d'absorption de 0,2 à 4000 Hz).

Une dernière partie a été consacrée à la formulation du liant avec une démarche d'écoconception et un objectif de diminution de la quantité de chitosane, pour des raisons économique et environnementale.

Plusieurs catégories de formulation ont été envisagées : utilisation d'agents plastifiants ; utilisation des mélanges de polymères, réticulation par interaction ionique et réticulation par liaison covalente.

Il a clairement été démontré que la réticulation covalente du chitosane par la génipine (réticulant "vert") et l'addition d'autres polymères tels que l'amidon et le guar ont permis de conserver les performances mécaniques des composites tout en limitant la charge en chitosane. En effet, il a été possible d'obtenir des composites avec un rapport massique liant formulé/broyats de tige de tournesol de 5,5 % contenant 1 % de chitosane, soit une diminution de la quantité de 4 à 15 fois par rapport aux quantités initialement testées.

Au final, ces composites biosourcés ont des performances thermiques satisfaisantes ( $0,07 \text{ Wm}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ). Les performances mécaniques (contrainte maximale d'environ 0,2 MPa en traction et en compression) sont 10 fois supérieures aux exigences européennes (norme allemande) sur les isolants.

Les travaux présentés dans ce mémoire constituent une approche exploratoire qui a permis de concevoir un composite 100 % biosourcé "chitosane/broyats de tiges de tournesol", de caractériser : la partie "liant", la partie "renfort" et le composite "liant/renfort" d'un point de vue des propriétés thermomécaniques.

En guise de perspectives pour la poursuite de ce projet, il serait intéressant d'évaluer les performances des composites à la tenue au feu, ainsi que leurs résistances à l'eau, aux transferts de vapeur d'eau, aux microorganismes et à la lumière.

De plus, une caractérisation acoustique plus complète (études de la porosité, de la résistivité à l'écoulement, de la longueur caractéristique et de la tortuosité) pourrait amener à la compréhension des faibles performances acoustiques dans l'optique de les améliorer et obtenir un composite multifonctionnel.

Il est à noter que des partenaires du projet DEMETHER (ENSAM de Cluny) travaillent actuellement sur la réalisation d'un panneau composite "chitosane/broyats de tiges de tournesol" à une échelle industrielle en s'inspirant des résultats obtenus durant cette thèse. La mise en œuvre de ces panneaux en situation réelle (démonstrateur) permettra de mieux appréhender leurs fonctionnalités dans un contexte d'isolation de bâtiment existant.

## Références bibliographiques

Abdou A et Boudaiwi I. 2013. The variation of thermal conductivity of fibrous insulation materials under different levels of moisture content. *Construction and Building Materials*.43, 533-544.

ADEME. 2013. Bâtiment édition 2013. Chiffres clés.  
<http://multimedia.ademe.fr/catalogues/chiffres-cles-batiment-2013/>.

ADEME. 2014. Travaux de rénovation. La réglementation thermique. [www.ademe.fr/](http://www.ademe.fr/) (consulté le 4 septembre 2014).

Adhikari B, Howes T, Shrestha A et Bhandari BR. 2007. Effect of surface tension and viscosity on the surface stickiness of carbohydrate and protein solutions. *Journal of Food Engineering*. 79, 1136-1143.

Ahn JS, Choi HK et Cho CS. 2001. A novel mucoadhesive polymer prepared by template polymerization of acrylic acid in the presence of chitosan. *Biomaterials*. 22, 923-928.

Alexander R. 1999. Hydrocolloid gums. Part I: Natural products. *Cereal Food World*. 44, 684-686.

Alexeev VL, Kelberg E A et Evmenenko GA. 2000. Improvement of mechanical properties of chitosan films by the addition of poly(ethylene oxide). *Polymer Engineering Science*. 40, 1211-1215.

Almdal K, Dyre J, Hvidt S et Kramer O. 1993. Towards a phenomenological definition of the term 'Gel'. *Polymer Gels and Networks*. 1, 5-17.

Alnaief M. 2011. Process development for production of aerogels with controlled morphology as potential drug carrier systems. Thèse de Doctorat de l'Université d'Hamburg, Allemagne.

Amiji, MM. 1995. Pyrene fluorescence study of chitosan self-association in aqueous solution. *Carbohydrate Polymers*. 26, 211-213.

Argin-Soysala S, Kofinasb P et Loa MY. 2009. Effect of complexation conditions on xanthan–chitosan polyelectrolyte complex gels. *Food Hydrocolloids*. 23, 202-209.

Argüelles-Monal W, Goycoolea FM, Peniche C et Higuera-Ciapara I. 1998. Rheological study of the chitosan/glutaraldehyde chemical gel system. *Polymer Gels Networks*. 6, 429-440.

Arteche Pujana M, Pérez-Álvarez L, Cesteros Iturbe LC et Katime I. 2013. Biodegradable chitosan nanogels crosslinked with genipin. *Carbohydrate Polymers*. 94, 836-842.

Arvanitoyannis II, Kolokuris A, Nakayama N, Yamamoto et Aiba S. 1997. Physico-chemical studies of chitosan-poly (vinyl alcohol) blends plasticized with sorbitol and sucrose. *Carbohydrate Polymers*. 34, 9-19.

Ayhllon-Meixueiro F, Vaca-Garcia C et Silvestre F. 2000. Biodegradable films from isolate of sunflower (*Helianthus annuus*) Proteins. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 48, 3032-3036.

Aziz NA, Majid SR, Yahya R et Arof AK. 2011. Conductivity, structure, and thermal properties of chitosan-based polymer electrolytes with nanofillers. *Polymer for Advanced Technologies*. 22, 1345-1348.

Babak V, Lukina I, Vikhoreva G, Desbrières J et Rinaudo M. 1999. Interfacial properties of dynamic association between chitin derivatives and surfactants. *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 147, 139-148.

Bajaj M, Winter J et Gallert C. 2011. Effect of deproteination and deacetylation conditions on viscosity of chitin and chitosan extracted from *Crangon Crangon* shrimp waste. *Biochemistry Engineering Journal*. 56, 51-62.



Balau L, Gabriela L, Popa MI, Tura V et Melnig V. 2004. Physico-chemical properties of chitosan films. *Central European Journal of Chemistry*. 638-647.

Baldan A. 2012. Adhesion phenomena in bonded joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 38, 95-116.

Baley C. 2013. Fibres naturelles de renfort pour matériaux composites. *Technique de l'Ingénieur*. Am5130.

Belyamani I. 2011. Développement d'un matériau thermoplastique, biodégradable et hydrosoluble à base d'une protéine de lait. Thèse de Doctorat de l'Université Jean Monnet. Saint Etienne.

Ben C. 2005. Analyse du transcriptome lors de l'embryogenèse précoce chez le Tournesol. Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse.

Berger J, Reist M, Mayer JM, Felt O, Peppas N et Gurny R. 2004. Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications.; *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. 57, 19-34.

Berthelot JM. 2005a. Les éléments constitutants d'un matériau composite. In : *Matériaux composites, comportement mécanique et analyse de structures*. 4<sup>ème</sup> édition. Editions Tec &Doc Lavoisier. Chapitre 2, pp. 15-54, Paris.

Berthelot JM. 2005b. Les éléments constitutants d'un matériau composite. In *Matériaux composites, comportement mécanique et analyse de structures*. 4<sup>ème</sup> édition. Editions Tec &Doc Lavoisier. Chapitre 23 Flambement des poutres et des plaques stratifiées et sandwiches pp. 506-533. Paris.

Bigi A, Cojazzi G, Panzavolta, K Rubini K et Roveri N. 2001. Mechanical and thermal properties of gelatin films at different degrees of glutaraldehyde crosslinking. *Biomaterials*. 22, 763-768.

Bigi A, Cojazzi G, Panzavolta K, Roveri N et Rubini K. 2002. Stabilization of Gelatin films by crosslinking with Genipin. *Biomaterials*. 23, 4827-4832.

Binici H, Eken M, Dolaz M, Aksogan O et Kara M. 2014. An environmentally friendly thermal insulation material from sunflower stalk textile waste and stubble fibres. *Construction and Building Materials*. 51, 24-33.

Bouchié R, Busson B, Cormier B, Delaire A, Farkh S et Leguillon F. 2013. Performance énergétique : les matériaux et procédés d'isolation, choix et mises en œuvre des matériaux et des procédés. *Guide Bâtir le Développement Durable*. CSTB Editions, Paris.

Boursier B. 2005. Amidons natifs et amidons modifiés alimentaires. *Technique de l'ingénieur* F4666.166.

Bouxin F. 2011. Solvolyse des lignines : production de synthons aromatiques de faibles masses. Thèse de Doctorat de l'Université de Reims Champagne Ardenne.

Braccini I, Grasso R P et Perez S. 1999. Conformational and configurational features of acidic polysaccharides and their interactions with calcium ions: a molecular modeling investigation. *Carbohydrate Ressources*, 317, 119-130.

Bradford MM. 1976. A Rapid and Sensitive Method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. *Analytical Biochemistry*. 72, 248-254.

Braun DB et Rosen MR. 2014. *Rheology modifiers handbook: practical use and application, materials and processing technology*. William Andrew Publishing, New York.

Buléon A. 2009. Agro-ressources et polymères verts. *Actions Nationales à Gestion Déconcentrée (ANGD)*. Quelle place pour une chimie dans une société durable ? Cargèse 2009.

[http://www.cnrs.fr/inee/recherche/fichiers/ANGDChimieCargese/ABuleoncargese10\\_09.pdf](http://www.cnrs.fr/inee/recherche/fichiers/ANGDChimieCargese/ABuleoncargese10_09.pdf).

Buléon A, Colonna P et Leloup V.1990. Les amidons et leurs dérivés dans les industries des céréales. Industries Alimentaires et Agricoles. 107, 515-532.

Buranov AU et Mazza G. 2008. Lignin in straw and herbaceous crops. Industrial Crops and Products. 28, 237-259.

Butler BL, Vergano PJ, Testin R F, Bunn JM et Wiles JL. 1996. Mechanical and barrier properties of edible chitosan films as affected by composition and storage. Journal of Food Science. 61, 953-956.

Calero N, Muñoz J, Ramirez P et Guerrero A. 2010. Flow behaviour, linear viscoelasticity and surface properties of chitosan aqueous solutions. Food Hydrocolloids. 24, 659-666.

Caner C, Vergano PJ et Wiles JL. 1998. Chitosan film mechanical and permeation properties as affected by acid, plasticizer, and storage. Journal of Food Science. 63, 1049-105.

Cao N, Fu et He J. 2007. Mechanical properties of gelatin films cross-linked, respectively, by ferulic acid and tannin acid. Food Hydrocolloids. 21, 575-584.

Cazian N et Rollin F. 2012. Quelle place pour la laine de mouton dans le bâtiment ? Journées nationales de la laine à Felletin.

[http://www.ecoconstruction-limousin.com/IMG/pdf/1\\_proprietes\\_laine\\_associationCB.pdf](http://www.ecoconstruction-limousin.com/IMG/pdf/1_proprietes_laine_associationCB.pdf)

Cerezo, V. 2005. Propriétés mécaniques, thermiques et acoustiques d'un matériau à base de particules végétales: approche expérimentale et modélisation théorique. Thèse de Doctorat de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.

Cervera MF, Heinamaki J, Rasasen M, Maunu SL, Karjalainen M, Nieto Acosta OM, Iraizoz Colarte A et Yliruusi J. 2004. Solid-state characterization of chitosans derived from lobster chitin. Carbohydrate Polymers. 58, 401-408.

Chami N. 2009. Evaluation de l'impact des isolants minces réfléchissants dans le bâtiment. Thèse de Doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris.

CHANVRIBLOC. 2014. <http://www.chanvribloc.com> (consulté le 20 juillet 2014).

Chatain M. 2001. Matériaux composites : présentation générale. Techniques de l'ingénieur. Réf. am5000.

Cheftel JC, Cuq JL, et Lorient D. 1985. Protéines alimentaires. Tec & Doc, Lavoisier, Paris.

Chen R H et Hwa HD. 1996. Effect of molecular weight of chitosan with same degree of deacetylation on the thermal, mechanical, and permeability properties of the prepared membrane. Carbohydrate Polymers, 29, 335-358.

Chen L, Tang C, Ning NY, Wang CY, Fu Q et Zhang Q. 2009a. Preparation and properties of chitosan/lignin composite films. Chinese Journal of Polymer Science. 27, 739-746.

Chen MC, Liu CT, Tsai HW, Lai WY, Chang Y et Sung HW. 2009b. Mechanical properties, drug eluting characteristics and in vivo performance of a genipin-crosslinked chitosan polymeric stent. Biomaterials. 30, 5560-5571.

Chen T, Embree HD, Brown EM, Taylor MM, et Payne GF. 2003. Enzyme-catalyzed gel formation of gelatin and chitosan: potential for *in situ* applications. Biomaterials. 24, 2831–2841.

Chen TW, Chang SJ, Niu GCC, Hsu YT et Kuo SM. 2006. Alginate-coated chitosan for guided tissue regeneration. Journal of Applied Polymer Science. 102, 4528-4534.

Cheung MK, Wan KPY et Yu PH. 2002. Miscibility and morphology of chiral semicrystalline poly-(R)-(3-hydroxybutyrate)/chitosan and poly-(R)-(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)/chitosan blends studies with DSC,  $^1\text{H}$   $T_1$  and  $T_{1\rho}$  CRAMPS. Journal of Applied Polymer Science. 86, 1253-1258.

Chikhi M, Boudjemaa A, Boudenne A et Gherabli A. 2013. Experimental investigation of new biocomposite with low cost for thermal insulation. Energy and Buildings. 66, 267-273.

Cho J, Heuzey MC, Bégin A et Carreau PJ. 2006. Viscoelastic properties of chitosan solutions: effect of concentration and ion strength. *Journal of Food Engineering*.74, 500-515.

Choi SG et Kerr WL. 2003. <sup>1</sup>H NMR studies of molecular mobility in wheat starch. *Food Research International*. 36, 341-348.

Christopher LP, Yao B et Ji Y. 2014. Lignin biodegradation with laccase-mediator systems. *Frontiers in Energy Research*. 2, 1-13.

Chu XH, Shi XL, Feng ZQ, Gu ZZ et Ding YT. 2009. Chitosan nanofiber scaffold enhances hepatocyte adhesion and function. *Biotechnology Letters*. 31, 347-352.

CNIDEP. 2007. Centre Nationale d'Innovation pour le Développement durable et l'Environnement dans les Petites entreprises. <http://www.cnidep.com/D335.pdf>

Coativy G, Gautier N, Buléon A, Lourdin D et Leroy E. 2014. Shape memory starch–clay bionanocomposites. *Carbohydrate Polymers*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.12.024>.

Cognard J. 2000. Science et technologie du collage. Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne.

Cognard P. 2001. Colles et adhésifs, caractéristiques et types. *Technique de l'Ingénieur*. c960.

Cognard P. 2006. Collage du bois, colles, adhésifs, liants. *Technique de l'Ingénieur*. BM 7635, 3.

Cohen B, Pinkas O, Foox M et Zilberman M. 2013. Gelatin-alginate novel tissue adhesives and their formulation–strength effects. *Acta Biomaterialia*. 9, 9004-9011.

Commissariat Générale au Développement Durable. 2014. Le point sur le bilan énergétique de la France en 2013 : une hausse de la consommation qui en masque la baisse continue. N°192.<http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/>.

Coviello T, Alhaique F, Dorigo A, Matricardi P et Grassi M. 2007. Two galactomannans and scleroglucan as matrices for drug delivery: preparation and release studies. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*. 66, 200-209.

Crestini C, Kovac B et Giovannozzi-Sermanni G. 1996. Production and isolation of chitosan by submerged and solid-state fermentation from *Lentinus edodes*. *Biotechnology and Bioengineering*. 50, 207-210.

Crini G, Guibal E, Morcellet M, Torri G et Badot PM. 2009. Chitine et chitosane. Préparation, propriétés et principales applications. In: Crini G, Badot PM et Guibal E (Eds), *Chitine et chitosane, du bipolymère à l'application*. Presses universitaires de Franche-Comté, Chapitre 1, pp. 20-50.

Croisier F et Jérôme C. 2013. Chitosan-based biomaterials for tissue engineering. *European Polymer Journal*. 49, 780-792.

Dash M, Chiellini F, Ottenbrite, RM et Chiellini E. 2011. Chitosan-A versatile semi-synthetic polymer in biomedical applications. *Progress in Polymer Science*. 36, 981-1014.

Degiovanni A. 1977. Thermal diffusivity and flash method. *Revue Générale de Thermique*. 185, 420-441.

Desbois D et Legris B. 2007. Prix et coûts de production de six grandes cultures : blé, maïs, colza, tournesol, betterave et pomme de terre. *L'agriculture, nouveaux défis - édition 2007*. 65-78. [http://www.insee.fr/fr/ffc/docs\\_ffc/ref/agrifra07f.pdf](http://www.insee.fr/fr/ffc/docs_ffc/ref/agrifra07f.pdf).

Desbrières J. 2002. Viscosity of semiflexible chitosan solutions: Influence of concentration, temperature, and role of intermolecular interactions. *Biomacromolecules*. 3, 342-349.

Desbrières J. 2004. Autoassociative natural polymer derivatives: the alkylchitosans. Rheological behaviour and temperature stability. *Polymer*. 45, 3285-3295.

Desbrières J. 2009. Dérivés amphiphiles de la chitine et du chitosane. Propriétés rhéologiques, interfaciales et applications. In Crini G, Badot PM et Guibal E (Eds) Chitine et chitosane, du biopolymère à l'application. Chapitre 4, pp.89-104. Presses universitaires de Franche-Comté.

Di Gioia L et Guilbert S. 1999. Corn protein-based thermoplastic resins: effect of some polar and amphiphilic plasticizers. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 47, 1254-1261.

Díaz M J, Cara C, Ruiz E, Perez-Bonilla M et Castro E. 2011. Hydrothermal pre-treatment and enzymatic hydrolysis of sunflower stalks. *Fuel*. 90, 3225-3229.

Dong Y, Ruan Y, Wang H, Zhao Y et Bi D. 2004. Studies on glass transition temperature of chitosan with four techniques. *Journal of Applied Polymer Science*. 93, 1553-1558.

Effinergie. 2014. <http://www.effinergie.org/> (consulté le 15 juillet 2014).

Efstathiou T. et Nio C. 2008. Analyse des polysaccharides. *Technique de l'Ingénieur*. 3326.

Elfordy, S, Lucas F, Trancet F, Scudeller Y et Goudet L. 2008. Mechanical and thermal properties of lime and hemp concrete (hemcrete) manufactured by a projection process. *Construction and Building Materials*. 22, 2116-2123.

El Hajj N, Mboumba-Mamboundou B, Dheilly RM, Aboura Z, Benzeggagh M et Queneudec, M. 2011. Development of thermal insulating and sound absorbing agro-sourced materials from auto linked flax-tows. *Industrial Crops and Products*. 34, 921-928.

El-Hefian EA et Yahana AH. 2010. Rheological study of chitosan and its blends: An overview. *Maejo International Journal of Science and Technology*. 4, 210-220.

Elsabee MZ et Abdou ES. 2013. Chitosan based edible films and coatings: a review. *Material Science Engineering C*. 33, 1819-1841.

El-Wakil NA, Abou-Zeid RE, Fahmy Y et Mohamed AY. 2007. Modified wheat gluten as a binder in particleboard made from reed. *Journal of Applied Polymer Science*. 106, 3592-3599.

Evon P. 2008. Nouveau procédé de bioraffinage du tournesol plante entière par fractionnement thermo-mécano-chimique en extrudeur bi-vis : Etude de l'extraction aqueuse des lipides et de la mise en forme du raffinat en agromatériaux par thermomoulage. Thèse de Doctorat. Institut Nationale de Polytechnique de Toulouse.

Evon P, Vandenbossche V et Rigal L. 2012. Manufacturing of renewable and biodegradable fiberboards from cake generated during biorefinery of sunflower whole plant in twin-screw extruder: Influence of thermo-pressing conditions. *Polymer Degradation and Stability*.97, 1940-1947.

Evon P, Vandenbossche V, Pontalier P-Y et Rigal L. 2014. New thermal insulation fiberboards from cake generated during biorefinery of sunflower whole plant in a twin-screw extruder. *Industrial Crops and Products*. 52, 354-362.

Food and Agriculture Organization (FAO). 2011. Perspectives de l'alimentation.  
[http://www.fao.org/fileadmin/templates/est/COMM\\_MARKETS\\_MONITORING/Oilcrops/Documents/Food\\_outlook\\_oilseeds/FO\\_FRE\\_NOV11.pdf](http://www.fao.org/fileadmin/templates/est/COMM_MARKETS_MONITORING/Oilcrops/Documents/Food_outlook_oilseeds/FO_FRE_NOV11.pdf).

Focher B, Beltrame PL, Naggi A et Torri G. 1990. Alkaline *N*-deacetylation of chitin enhanced by flash treatments. Reaction kinetics and structure modifications. *Carbohydrate Polymers*. 12, 405-408.

Fourche G. 1995. An overview of the basic aspects of polymer adhesion Part I: Fundamentals. *Polymer Engineering & Science*. 35, 957-967.

Fowkes FM. 1987. Role of acid-base interfacial bonding in adhesion, *Journal of Adhesion Science and Technology*.1, 7-27.

FranceAgriMer. 2013. <http://www.franceagrimer.fr/content/download/24864/206979/file/CP-conseil%20sp%C3%A9cialis%C3%A9%20ol%C3%A9o-prot%C3%A9agineux%20-%20FranceAgriMer%20-juin%202013.pdf>.



Franco A. 2007. An apparatus for routine measurement of thermal conductivity of materials for building application based on a transient hot-wire method. *Applied Thermal Engineering*. 27, 2495-2504.

Freeman JE, Kramer NW et Watson SA. 1968. Gelatinization of starches from corn (*Zea mays L.*) and sorghum (*Sorghum bicolor L. Moench*). Effects of genetic and environmental factors. *Crop Science*. 8, 409-413.

Freier T, Koh HS, Kazazian K et Shoichet MS. 2005. Controlling cell adhesion and degradation of chitosan films by *N*-acetylation. *Biomaterials*. 26, 5872-5878.

Freudenberg K et Neish AC. 1968. Molecular biology, biochemistry and biophysics. In *Constitution and Biosynthesis of Lignin*. Springer GF et Kleinzeller A (Eds). 129. Springer-Verlag, New York. doi:10.1126/science.165.3895.784

Fringant C, Desbrières J et Rinaudo M. 1996. Physical properties of acetylated starch-based materials: relation with their molecular characteristics. *Polymer*. 37, 2663-2673.

Gallauziaux T et Fedullo D. 2011. *Le grand livre de l'isolation*. 3<sup>ème</sup> édition, Eyrolles, DL Paris.

Garcia AM, Pinotti A, Martino MN, Zaritzky NE. 2004. Characterization of composite hydrocolloid films. *Carbohydrate Polymers*. 56, 339-345.

Garcia P, Mines MJ, Bower KS, Hill J, Menon J, Tremblay E et Smith B. 2009. Robotic laser tissue welding of sclera using chitosan films *Lasers in Surgery and Medicine*. 41, 60-70.

Ghaffar SH et Fan M. 2014. Lignin in straw and its applications as an adhesive. *International Journal of Adhesion & Adhesives*. 48, 92-101.

Glé, P, Gourdon E et Arnaud L. 2011. Acoustical properties of materials made of vegetable particles with several scales of porosity. *Applied Acoustics*. 72, 249-259.

Glé P, Gourdon E et Arnaud L. 2012. Modelling of the acoustical properties of hempparticles. *Construction and Building Materials*. 37, 801-811.

González-Pérez S et Vereijken JM. Sunflower proteins: overview of their physicochemical, structural and functional properties. 2007. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 87, 2173-2191.

Gross RA et Scholz C. 2001. Biopolymers from polysaccharides and agroproteins. *ACS Symposium Series*. 786.doi: 10.1021/bk-2001-0786.fwool.

Guilbert S. 2002. Formation and properties of wheat gluten films and coatings. In: Gennadios A (Ed). *Protein-based films and coatings*. CRC Press LLC. pp. 69-122. Floride.

Guo B. Elsaeter A et Stokke BT. 1998. Gelation kinetics of scleraldehyde-chitosan co-gels. *Polymer Gels and Networks*. 6,113-135.

Gupta K C et Kumar M N V R. 2000. Drug release behavior of beads and microgranules of chitosan. *Biomaterials*. 21, 1115-1119.

Habitaeco.2014. <http://www.habitat-ecologique.be> (consulté le 20 juillet 2014).

Hamdine M et Heuzey MC. 2009. Systèmes gélifiants de chitosane. In : Crini G, Badot PM et Guibal E (Eds) *Chitine et chitosane, du biopolymère à l'application*. Chapitre 5, pp.107-123. Presses universitaires de Franche-Comté.

Hansen CM et Just L. 2001. Prediction of environmental stress cracking in plastics with Hansen solubility parameters. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 40, 21-25.

Hasanzadeh Kafshgari M, Khorram M, Khodadoost M et Khavari S. 2011. Reinforcement of chitosan nanoparticles obtained by an ionic cross-linking process. *Iranian Polymer Journal*. 20, 445-456.

Hay B, Filtz JR et Bastale JC. 2004. Mesure de la diffusivité par la méthode Flash. *Technique de l'Ingénieur*. Doc. 2955.

Henneberg W et Stohmann F. 1860. Beiträge zur Begründung einer rationellen Fütterung der Wiederkäuer, Heft 1, in: Schwetschke, Sohn, (Eds), Braunschweig, Deutschland.

Hernández R, Zamora-Mora V, Sibaja-Ballesteros M, Vega-Braut J, Lopez D, Mijangos C. 2009. Journal of Colloid and Interface Science. 339, 53.

Hettiarachchy NS, Kalapathy U et Myers DJ. 1995. Alkali-modified soy protein with improved adhesive and hydrophobic properties. Journal of the American Oil Chemists' Society. 72, 1461-1464.

Hoekstra A, Struszczyk H et Kivekäs O. 1998. Percutaneous microcrystalline chitosan application for sealing arterial puncture sites. Biomaterials. 19, 1467-1471.

Hoffmann B, Volkmer E, Kokott A, Augat P, Ohnmacht M, Sedlmayr N, Schieker M, Claes L, Mutschler W et Ziegler G. 2009. Characterisation of a new bioadhesive system based on polysaccharides with the potential to be used as bone glue. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 20, 2001-2009.

Hong HJ, Jin SE, Park JS, Ahn WS et Kim CK. 2008. Accelerated wound healing by smad3 antisense oligonucleotides-impregnated chitosan/alginate polyelectrolyte complex. Biomaterials. 29, 4831-4837.

Hwang JK et Shin HH. 2000. Rheological properties of chitosan solutions. Korea-Australia Rheology Journal. 12, 175-179.

IARC. 2004. International Agency for Research on Cancer. International agency for research on cancer classifies formaldehyde as carcinogenic to humans. Press release # 153.

Ibrahim V, Mamo G, Gustafsson P et Hatti-kaul R. 2013. Production and properties of adhesives formulated from laccase modified Kraft lignin. Industrial Crops and Products. 45, 343-348.

Imam SH, Mao L, Chen L et Greene RV. 1999. Wood adhesive from crosslinked poly(vinyl Alcohol) and partially gelatinized starch: preparation and properties. *Starch*. 51, 225-229.

Imam SH, Gordon SH, Mao L et Chen L. 2001. Environmentally friendly wood adhesive from a renewable plant polymer: characteristics and optimization. *Polymer Degradation and Stability*. 73, 529-533.

Iglesias MT et Lozano JE. 2004. Extraction and characterization of sunflower pectin. *Journal of Food Engineering*. 62, 215-223.

Ishihara M, Nakanishi K, Ono K, Sato M, Kikuchi M, Saito Y, Yura H, Matsui T, Hattori H, Uenoyama M et Kurita A. 2002. Photocrosslinkable chitosan as a dressing for wound occlusion and accelerator in healing process. *Biomaterials*. 23, 833-840.

ISO. 2014. <http://www.iso.org/> (consulté le 10 juillet 2014).

Isol. 2014. <http://www.isol-aide.be> (consulté le 20 juillet 2014).

Isonat. 2014. <http://www.isonat.com> (consulté le 20 juillet 2014).

Jarrige R. 1961. Analyse des constituants des plantes fourragères. I. Fractionnement des constituants de la membrane par les hydrolyses acides. *Annales De Biologie Animale, Biochimie, Biophysique*. 1, 163-212.

Jin Y, Chen X and Zheng Z. 2010. Preparation and characterization of phenol-formaldehyde adhesives modified with enzymatic hydrolysis lignin. *Bioresource Technology*. 101, 2046-2048.

Jouffret P, Labalette F, et Thibierge J. 2011. Atouts et besoins en innovations du tournesol pour une agriculture durable. *Innovations Agronomiques*. 14,1-17.

Judd WS, Campbell CS, Kellogg EA et Stevens P. 2002. Botanique Systémique, une perspective phylogénétique. Les arguments taxonomiques : caractères structuraux et biochimiques. DeBoeck université, Chapitre 4, pp. 70-71.

Kamalian N, Mirhosseini H, Mustafa S et Abd Manap MY. 2014. Effect of alginate and chitosan on viability and release behavior of *Bifidobacterium pseudocatenulatum* G4 in simulated gastrointestinal fluid. Carbohydrate Polymers. 111, 700-706.

Kaplan DL. 1998. Biopolymers from renewable resources. Springer, pp.1-26, New York.

Kaur L, Singh N et Singh J. 2004. Factors influencing the properties of hydroxypropylated potato starches. Carbohydrate Polymers. 240, 63-67.

Kaymakci A Ayrilmis N et Gulec T. 2013a. Surface properties and hardness of polypropylene composites filled with sunflower stalk flour. Bioresources. 8, 592-602.

Kaymakci A, Ayrilmis N, Ozdemir F et Gulec T. 2013b. Utilization of sunflower stalk in manufacture of thermoplastic composite. Journal of Polymers and the Environment. 37, 1135-1142.

Khor E et Lim LY. 2003. Implantable applications of chitin and chitosan. Biomaterials. 24, 2339-2349.

Khoshgozaran-Abras S, Hossein Azizia M, Hamidya Z et Bagheripoor-Fallahb N. 2012. Mechanical, physicochemical and color properties of chitosan based-films as a function of *Aloe vera* gel incorporation. Carbohydrate Polymers. 87, 2058-2062.

Khosravi S, Nordqvist P, Khabbaz F et Johansson M. 2011. Protein-based adhesives for particleboards-Effect of application process. Industrial Crops and Products. 34, 1509-1515.

Kienzle-Sterzer CA, Rodriguez-Sanchez D et Rha CK. 1985. Flow behavior of a cationic biopolymer: Chitosan. Polymer Bulletin. 13, 1-6.

Kinlock AJ. 1980. The science of adhesion. Part I: Surface and interfacial aspects. Journal of Materials Science. 15, 2141-2166.

Klokkevold PR, Fukayama H, Sung EC et Bertolami CN. 1999. The effect of chitosan (poly-*N*-acetyl glucosamine) on lingual hemostasis in heparinized rabbits. *Journal of Oral and Maxillofacial Surgery*. 57, 49-52.

Kolhe P et Kannan RM. 2003. Improvement in ductility of chitosan through blending and copolymerization with PEG: FTIR investigation of molecular interactions. *Biomacromolecules*. 4, 173-180.

Kurek M, Brachais CH, Ščetar M, Voilley A, Galić Couvercelle JP et Debeaufort F. 2013. Carvacrol affects interfacial, structural and transfer properties of chitosan coatings applied onto polyethylene. *Carbohydrate Polymers*. 97, 217-225.

Kurita K. 2006. Chitin and chitosan: functional biopolymers from marine crustaceans. *Marine Biotechnology*. 8, 203-226.

Lafargue D. 2007. Etude et élaboration de films à base de polysaccharides pour la fabrication de gélules pharmaceutiques. Thèse de Doctorat de l'Université de Nantes.

La Mantia FP et Morreale M. 2011. Green composite: A brief review. *Composites: Part A*. 42, 579-588.

Lauto A, Stoodley M, Marcel H, Avolio A, Sarris M, McKenzie G, Sampson DD et Foster LJR. 2007. In vitro and in vivo tissue repair with laser-activated chitosan adhesive. *Lasers in Surgery and Medicine*. 39, 19-27.

Lauto A, Foster LJ, Avolio A, Sampson D, Raston C, Sarris M, McKenzie G et Stoodley M. 2008. Sutureless nerve repair with laser-activated chitosan adhesive: a pilot in vivo study. *Photomedicine and Laser Surgery*. 26, 227-234.

Lazaridou A et Biliaderis CG. 2002. Thermophysical properties of chitosan, chitosan-starch and chitosan-pullulan films near the glass transition. *Carbohydrate Polymers*. 48, 179-190.

Lazko J, Landercy N, Laoutid F, Dangreau L, Huguet MH et Talon O. 2013. Flame retardant treatments of insulating agro-materials from flax short fibres. *Polymer Degradation and Stability*. 98, 1043-1051.

Leceta I, Guerrero P et de la Caba K. 2013a. Functional properties of chitosan-based films. *Carbohydrate Polymers*. 93, 339-346.

Leceta I, Guerrero P, Cabezudo S et De la Caba K. 2013b. Environmental assessment of chitosan-based films. *Journal of Cleaner Production*. 41, 312-318.

Lemaitre C. 2011. Les propriétés physico-chimiques des matériaux de construction, Editions Eyrolles, Paris.

Leung KCM, Chow TW, Woo CW et Clark RKF. 1998. Tensile, shear and cleavage bond strengths of alginate adhesive. *Journal of Dentistry*. 26, 617-622.

Li P, Dai YN, Zhang JP, Wang AQ et Wei Q. 2008. Chitosan-alginate nanoparticles as a novel drug delivery system for nifedipine. *International Journal of Biomedical Science*. 4, 221-228.

Li XY, Kong XK, Shi S, Wang XH, Guo G, Luo F, Zhao X, Wei YQ, Qian ZY. 2010. Physical, mechanical and biological properties of poly( $\epsilon$ -caprolactone)- poly(ethylene glycol)- poly( $\epsilon$ -caprolactone) (CEC)/chitosan composite film. *Carbohydrate Polymers*. 82, 904-912.

Li Z, Wang J, Cheng L, Gu Z, Hong Y et Kowalczyk A. 2014. Improving the performance of starch-based wood adhesive by using sodium dodecyl sulfate. *Carbohydrate Polymers*. 99, 579-583.

Lih E, Lee JS, Park KM et Park KD. 2012. Rapidly curable chitosan – PEG hydrogels as tissue adhesives for hemostasis and wound healing. *Acta Biomaterialia*. 8, 3261-3269.

Lin H et Gunasekaran S. 2010. Cow blood adhesive: characterization of physicochemical and adhesion properties. *International Journal of Adhesion & Adhesives*. 30, 139-144.

Lopez CR, Portero A, Vila-Jato JL et Alonso MJ.1998. Design and evaluation of chitosan/ethylcellulose mucoadhesive bilayered devices for buccal drug delivery. *Journal of Controlled Release*. 55, 143-152.

Lopez FA, Mercê ALR, Alguacil FJ et Lopez-Delgado A. 2008. A kinetic study on the thermal behaviour of chitosan. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 91, 633-639.

Ma B, Li X, Qin A et He C. 2013. A comparative study on the chitosan membranes prepared from glycine hydrochloride and acetic acid. *Carbohydrate Polymers*. 91, 477-482.

Maeva E, Severina I, Bondarenko S, Chapman G, O'Neill B, Severin F et Maev RG. 2004. Acoustical methods for the investigation of adhesively bonded structures: A review. *Canadian Journal of Physics*. 82, 981-1025.

Magniont C. 2010. Contribution à la formulation et à la caractérisation d'un écomatériau de construction à base d'agroressources. Thèse de Doctorat, Université de Toulouse III - Paul Sabatier.

Majtán J, Bíliková K, Markovic O, Gróf J, Kogan G et Simúth J. 2007. Isolation and characterization of chitin from bumblebee (*Bombus terrestris*). *International Journal of Biological Macromolecules*. 40, 237-241.

Maminski ML, Borysiuk P et Zado A. 2008. Study on the water resistance of plywood bonded with UF-glutaraldehyde adhesive. *Holz Roh Werkst*. 66, 469-470.

Maniukiewicz W. 2010. X ray diffraction studies of chitin, chitosan, and their derivatives. In Kim SK (Ed.), *Chitin, chitosan, oligosaccharides and their derivatives: biological activities and applications*. Chapitre 8, pp. 83-94, CRC Press. New York.

Magnin D, Lefebvre J, Chornet E et Dumitriu S. 2004. Physicochemical and structural characterization of a polyionic matrix of interest in biotechnology, in the pharmaceutical and biomedical fields. *Carbohydrate Polymers*. 55, 437-453.



Mao CF, Zeng YC et Chen CH. 2012. Enzyme-modified guar gum/xanthan gelation: An analysis based on cascade model. *Food Hydrocolloids*. 27, 50-59.

Marechal V et Rigal, L. 1999. Characterization of by-products of sunflower culture commercial applications for stalks and heads. *Industrial Crops and Products*. 10, 185-200.

Martinez-Camacho AP, Cortez-Rocha MO, Ezquerra-Brauer JM, Ezquerra-Brauer, Graciano-Verdugo AZ, Rodriguez-Felix, Catillo-Ortega M M, Yepiz-Gomez MS et Plascencia-Jatomea M. 2010. Chitosan composite films: Thermal, structural, mechanical and antifungal properties. *Carbohydrate Polymers*. 82, 305-315.

Masayuki I. 2002. Photocrosslinkable chitosan hydrogel as a wound dressing and a biological adhesive. *Trends in Glycoscience and Glycotechnology*. 14, 331-41.

Matsuo M, Nakano Y, Nakashima T et Bin Y. 2010. Mechanical properties of chitosan and chitosan-poly(vinyl alcohol) blend films. In Kim SK (Ed), *Chitin, chitosan, oligosaccharides and their derivatives*. Chapitre 9, pp. 95-114. CRC Press, New York.

Mc Bain JW et Hopking DG. 1925. On adhesives and adhesive action. *The Journal of Physical Chemistry*. 29, 188-204.

Mi FL, Sung H W et Shyu SS. 2002. Drug release from chitosan-alginate complex beads reinforced by a naturally occurring crosslinking agent. *Carbohydrate Polymers*. 48, 61-72.

Mi FL, Sung HW, Shyu SS, Su CC et Peng CK. 2003. Synthesis and characterization of biodegradable TPP/genipin co-crosslinked chitosan gel beads. *Polymer*. 44, 6521-6530.

Michaels AS et Miekka RG. 1961. Polycation-polyanion complexes: Preparation and properties of poly-(vinylbenzyltrimethylammonium) poly-(styrenesulfonate). *Journal of Physical Chemistry*. 65, 1765-1773.

Miles M, Morris VJ et Ring SG. 1985. Gelation of amylase. *Carbohydrate Resources*. 135, 257-269.

Milella E, Barra G, Ramires PA, Leo G, Aversa P et Romito A. 2001. Poly(L-lactide)acid/alginate composite membranes for guided tissue regeneration. *Journal of Biomedical Materials Research*. 57, 248-257.

Ministère du Développement Durable. 2014. <http://www.developpement-durable.gouv.fr/> (consulté le 30 juillet 2014).

Miyazaki S, Nakayama A, Oda M, Takada M et Attwood D. 1995. Drug release from oral mucosal adhesive tablets of chitosan and sodium alginate. *International Journal of Pharmaceutics*. 118, 257-263.

Mo X, Sun XS et Wang D. 2004. Thermal properties and adhesion strength of modified soybean storage proteins. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 81, 395-400.

Molle D et Patry PM. 2011. RT 2012 et RT Existant Réglementation thermique et efficacité énergétique, Editions Eyrolles, Paris.

Montebault A, Viton C et Domard A. 2005. Rheometric study of the gelation of chitosan in a hydroalcoholic medium. *Biomaterials*. 26, 1633-1643.

Montreuil J et Vebert A. 1997. Analyse des glucides et des glycoprotéines. *Technique de l'Ingénieur*, 3320.

Morel E. 2009. Interface fibre/matrice. In *Matériaux composites*, eds. Claude Bathias et coll. 2<sup>ème</sup> édition, chapitre 3. pp. 73-77. Dunod, Paris.

Mucha M et Pawlak A. 2005. Thermal analysis of chitosan and its blends. *Thermochimica Acta*. 427, 69-76.

Muzzarelli RAA. 2009. Genipin-crosslinked chitosan hydrogels as biomedical and pharmaceutical aids. *Carbohydrate Polymers*. 77, 1-9.

Muzzarelli RAA et Muzzarelli C. 2005. Chitosan chemistry: relevance to the biomedical sciences. *Advance in Polymer Science*. 186, 151-209.

Nagano T, Tamaki E et Funami T. 2008. Influence of guar gum on granule morphologies and rheological properties of maize starch. *Carbohydrate Polymers*. 72, 95-101.

Nemtsev SV, Zueva OY, Khismatullin MR, Albulov AI et Varlamov VP. 2004. Isolation of chitin and chitosan from honeybees. *Applied Biochemistry and Microbiology*. 40, 39-43.

Nenonen AY. 2009. Elaboration et caractérisation mécanique de panneaux de particules de tige de kéraf et de bioadhésifs à base de colle d'os, de tannin ou de mucilage. Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse.

NEOTIM. 2014. <http://www.neotim.fr/sites/resources/files/NeoTIM-FP2C.pdf>.

Neto CGT, Giacometti J A, Job AE, Ferreira FC, Fonseca JLC et Pereira MR. 2005. Thermal analysis of chitosan based networks. *Carbohydrate Polymers*. 62, 97-103.

Nguyen TT, Picandet V, Carré P, Lecompte T, Amziane S et Baley C. 2010. Effect of compactness on mechanical and thermal properties of hemp concrete. *European Journal of Environmental and Civil Engineering*. 14, 545-560.

Nie W, Yuan X, Zhao J, Zhou Y et Bao H. 2013. Rapidly *in situ* forming chitosan/ $\epsilon$ -polylysine hydrogels for adhesive sealants and hemostatic materials. *Carbohydrate Polymers*. 96, 342-348.

Nita LE, Chiriac AP, Neamtu I et Bercea M. 2010. Study of a binary interpenetrated polymeric complex by correlation of rheological parameters with zeta potential and conductivity. *Colloids Surfaces B: Biointerfaces*. 76, 70-75.

Nordqvist P, Khabbaz F et Malmström E. 2010. Comparing bond strength and water resistance of alkali-modified soy protein isolate and wheat gluten adhesives. *International Journal of Adhesion & Adhesives*. 30, 72-79.

Norström E, Fogelström L, Nordqvist P, Khabbaz F et Malmström E. 2014. Gum dispersions as environmentally friendly wood adhesives. *Industrial Crops and Products*. 52, 736-744.

Nozahic V. 2012. Vers une nouvelle démarche de conception des bétons de végétaux lignocellulosiques basée sur la compréhension et l'amélioration de l'interface liant/végétal. Thèse de Doctorat de l'Université Blaise Pascal.

Nozahic V et Amziane S. 2012. Influence of sunflower aggregates surface treatments on physical properties and adhesion with a mineral binder. *Composites Part A*. 43, 1837-1849.

Nozahic V, Amziane S, Torrent G, Saïdi K et de Baynast H. 2012. Design of green concrete made of plant-derived aggregates and a pumice–lime binder. *Cement and Concrete Composites*. 34, 231-241.

Obembe OO, Jacobsen E, Visser RGF et Vincken JP. 2006. Cellulose-hemicellulose networks as target for in planta modification of the properties of natural fibres. *Biotechnology and Molecular Biology Review*. 1, 76-84.

Ono K, Ishihara M, Ozeki Y, Deguchi H, Sato M, Saito Y, Yura H, Sato M, Kikuchi M, Kurita A et Maehara T. 2001. Experimental evaluation of photocrosslinkable chitosan as a biologic adhesive with surgical applications. *Surgery*. 130,844-850.

Park SY, Park HJ, Lin XQ et Sano Y. 2000. Characterization of chitosan film and structure in solution. *Hydrocolloids Part I*. 199-204.

Park SY, Marsh KS et Rhim JW. 2002. Characteristics of different molecular weight chitosan films affected by the type of organic solvents. *Journal of Food Science*. 67, 194-197.

Patel AK, Mathias JD et Michaud P. 2013a. Polysaccharides as adhesives: a critical review. *Reviews of Adhesion and Adhesives*. 1, 312-345.

Patel AK, Michaud P, Petit E, de Baynast H, Grédiac M et Mathias JD. 2013b. Development of chitosan-based adhesive. Application to wood bonding. *Journal of Applied Polymer Science*. 127, 5014-5021.

Patel AK, Michaud P, Petit E, de Baynast H, Grédiac M et Mathias JD. 2013c. Preparation of chitosan-based adhesives and assessment of their mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*. 127, 3869-3876.

Payet L. 2005. Viscoélasticité et structure de gels à base de chitosane. Relations avec les propriétés diffusionnelles de macromolécules dans ces biogels. Thèse de Doctorat de l'Université Paris 7 Denis Diderot.

PBD.2013. Plan Bâtiment Durable. Rapport d'activité 2013.

[http://www.planbatimentdurable.fr/IMG/pdf/Rapport\\_d\\_activite\\_2013\\_Plan\\_batiment\\_durabl\\_e\\_electronique.pdf](http://www.planbatimentdurable.fr/IMG/pdf/Rapport_d_activite_2013_Plan_batiment_durabl_e_electronique.pdf)

Peh K, Khan T et Ch'ng H. 2000. Mechanical, bioadhesive strength and biological evaluations of chitosan films for wound dressing. *Journal of Pharmaceutical Sciences*. 3, 303-311.

Pennec F, Alzina A, Tessier-Doyen N, Naït-Ali B, Mati-Baouche N, de Baynast H et Smith DS. 2013. A combined finite-discrete element method for calculating the effective thermal conductivity of bio-aggregates based materials. *International Journal of Heat and Mass Transfert*. 60, 274-283.

Pereda M, Ponce AG, Marcovich NE, Ruseckait RA et Martucci JF. 2011. Chitosan-gelatin composites and bi-layer films with potential antimicrobial activity. *Food Hydrocolloids*. 25, 1372-1381.

Peshkova S et Li KJ. 2003. Investigation of chitosan-phenolics system as wood adhesives. *Biotechnology*. 102, 199-207.

Pichelin F, Nakatani M, Pizzi A, Wieland S, Despres A et Rigolet S. 2006. Structural beams from thick wood panels bonded industrially with formaldehyde free tannin adhesives. *Forest Products Journal*. 56, 31-36.

Ping L, Brosse N, Chrusciel L, Navarrete P et Pizzi A. 2011. Extraction of condensed tannins from grape pomace for use as wood adhesives *Industrial Crops and Products*. 33, 253-257.

Pochanavanich P et Suntornsuk W. 2002. Fungal chitosan production and its characterization. *Letter in Applied Microbiol.* 35, 17-21.

Proléa. 2009. La filière française des huiles et des protéines végétales. <http://www.prolea.com/index.php?id=1574&type=123>.

Proléa. 2012. La filière française des huiles et des protéines végétales. <http://www.prolea.com/fileadmin/internet/fichiers/chiffres/de-la-production-a-la-consommation-2012-2013.pdf>.

Proléa. 2013. La filière française des huiles et des protéines végétales. Chiffres clés oléagineux France. <http://www.prolea.com/>.

Putra A, Absullah Y, Efendy H, Farid, WM, Ayob MR, Py MS. 2013. Utilizing sugarcane wasted fibers as a sustainable acoustic absorber. *Procedia Engineering*. 53,632-638.

Qaqish RB et Amiji MM. 1999. Synthesis of a fluorescent chitosan derivative and its application for the study of chitosan-mucin interactions. *Carbohydrate Polymers*. 3, 99-107.

Qi GY et Sun XS. 2010. Peel adhesion properties of modified soy protein adhesive on a glass panel. *Industrial Crops and Products*. 32, 208-212.

Qi G, Li N, Wang D et Sun XS. 2013. Physicochemical properties of soy protein adhesives modified by 2-octen-1-ylsuccinic anhydride. *Industrial Crops and Products*. 46, 165-172.

Rao MS, Kanatt SR, Chawla SP et Sharma A. 2010. Chitosan and guar gum composite films: Preparation, physical, mechanical and antimicrobial properties. *Carbohydrate Polymers*, 82, 1243-1247.

Ratto J, Hatakeyama T et Blumstein RB. 1995. Differential scanning calorimetry investigation of phase transitions in water/chitosan systems. *Polymer*. 15, 2915-2919.

R Core Team. 2012. R: A Language and Environment for Statistical Computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria, ISBN 3-900051-07-0 <http://www.R-project.org/>.

Reddy N et Yang Y. 2010. Citric acid cross-linking of starch films. *Food Chemistry*. 118, 702-711.

Reguant J et Rinaudo M. 1999. Rapport final AGRICE. Etude bibliographique sur les matériaux issus de la biomasse végétale.  
[http://www.cermav.cnrs.fr/sites/default/files/etat\\_art/revue\\_mater\\_issus\\_biomasse.pdf](http://www.cermav.cnrs.fr/sites/default/files/etat_art/revue_mater_issus_biomasse.pdf)

Rhim JW, Hong SI, Park HM et Perry KWNG. 2006. Preparation and characterization of chitosan-based nanocomposite films with antimicrobial activity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 54, 5814-5822.

Rice-Evans CA, Miller NJ et Paganga G. 1996. Structure-antioxidant activity relationships of flavonoids and phenolic acids. *Free Radical Biology & Medicine*. 20, 933-956.

Rigacci A. 2008. Matériaux de type aérogels pour l'énergétique. Habilitation à Diriger des Recherches. Université Nice Sophia Antipolis.

Rinaudo M. 2006. Chitin and chitosan: Properties and applications. *Progress in Polymer Science*. 31, 604-632.

Rinaudo M, Pavlov G et Desbrières J. 1999. Influence of acetic acid concentration on the solubilization of chitosan. *Polymer*. 40, 7029-7032.

Ring SG, Colonna PI, Anson KJ, Kalichevsky MT, Miles MJ, Morris VJ et Orford PD. 1987. The gelation and crystallization of amylopectin. *Carbohydrate Ressources*. 162, 277-293.

Roberts KT. 2011. The physiological and rheological effects of foods supplemented with guar gum. *Food Research International Journal*. 44, 1109-1114.

Rouilly A et Rigal L. 2002. Agro-materials: a bibliographic review. *Journal of Macromolecular Science Part C-Polymer Reviews*. 42, 441-479.

Rubentharen V, Ward TA, Chee CY et Tang CK. 2015. Processing and analysis of chitosan nanocomposites reinforced with chitin whiskers and tannic acid as a crosslinker. *Carbohydrate Polymers*. 115, 379-387.

Rubilar JF, Cruz RMS, Silva HD, Vicente AA, Khmelinskii I et Vieira MC. 2013. Physico-mechanical properties of chitosan films with carvacrol and grape seed extract. *Journal of Food Engineering*. 115, 466-474.

Ryu JH, Lee Y, Do MJ, Jo SD, Kim JS et Kim BS. 2014. Chitosan-g-hematin: enzyme-mimicking polymeric catalyst for adhesive hydrogels. *Acta Biomaterialia*. 10, 224-233.

Saad H, Khoukh A, Ayed N, Charrier B et Charrier-El Bouhtoury F. 2014. Characterization of Tunisian Aleppo pine tannins for a potential use in wood adhesive formulation. *Industrial Crops and Products*. 61, 517-525.

Sakurai K, Maegawa T et Takahashi T. 2000. Glass transition temperature of chitosan and miscibility of chitosan/poly(*N*-vinyl pyrrolidone) blends. *Polymer*. 41, 7051-7056.

Sarıçoban C, Yilmaz MT, Karakaya M et Tiske SS. 2010. The effect of different levels of sunflower head pith addition on the properties of model system emulsions prepared from fresh and frozen beef. *Meat Science*. 84, 186-195.

Savage GM. 2005. Practical aspects of failure prevention in bonded joints on primary load-bearing structures. *Anales de Mecànica de la Fractura*. 22, 273-282.

Schaefer DW. 1994. Engineered porous materials. *Materials Research Society*. 19, 14-17.

Schoeller, 1955. *Hydrogéologie*. Ecole Nationale Supérieure Pétrole Technip Paris 2, 443.

Schwarzkopf M, Huang J et Li K. 2009. Effects of adhesive application methods on performance of a soy-based adhesive in oriented strandboard. *Journal of American Oil Chemical Society*. 86, 1001-1007.



Shah NV et Meislin R. 2013. Current state and use of biological adhesives in orthopedic surgery. *Orthopedics*. 36, 945-956.

Sharpe LH et Schonhorn H. 1964. Surface energetics, adhesion and adhesive joints, In: Contact angle, wettability and adhesion, Fowkes F.M. Editions, American Chemical Society. pp.189. Washington.

Silva-Weiss A, Bifani V, Ihl M, Sobral PJA et Gómez-Guillén MC. 2013. Structural properties of films and rheology of film-forming solutions based on chitosan and chitosan-starch blend enriched with murta leaf extract. *Food Hydrocolloids*. 31, 458-466.

Simkovic I. 2008. What could be greener than composites made from polysaccharides? *Carbohydrate Polymers*. 74, 759-762.

Singh J, Kaur L et McCarthy OJ. 2007. Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications. A review. *Food Hydrocolloids*. 21, 1-22.

Singh K, Suri R, Tiwary K et Rana V. 2012. Chitosan films: crosslinking with EDTA modifies physicochemical and mechanical properties. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 23, 687-695.

Souza BWS, Cerqueira MA, Martins JT, Casariego A, Teixeira JA et Vicente AA. 2010. Influence of electric fields on the structure of chitosan edible coatings. *Food Hydrocolloid*. 24, 330-335.

STEICO. 2014 [www.steico.com](http://www.steico.com) (consulté le 21 septembre 2014).

Sudheesh KPT, Abilash S, Manzoor K, Nair SV, Tamura H et Jayakumar R. 2010. Preparation and characterization of novel -chitin/nano silver composite scaffolds for wound dressing applications. *Carbohydrate Polymers*. 80, 761-767.

Sun G, Zhang XZ et Chu CC. 2007. Formulation and characterization of chitosan-based hydrogel films having both temperature and pH sensitivity. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*. 18, 1563-1577.

Sun S. 2014. Modélisation et caractérisation mécanique d'un composite bio-sourcé par mesures de champs cinématiques sans contact. Thèse de Doctorat de l'Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand.

Sun S, Mathias JD, Toussaint E et Grédiac M. 2013. Hygromechanical characterization of sunflower stems. *Industrial Crops and Products*. 46, 50-59.

Sun S, Mathias JD, Toussaint E et Grédiac M. 2014. Characterizing the variance of mechanical properties of sunflower bark for biocomposite applications. *Bioresources*. 9, 922-937.

Sung HW, Huang RN, Huang LLH et Tasi CC. 1999. In vitro evaluation of cytotoxicity of a naturally occurring cross linking reagent for biological tissue fixation. *Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition*. 10, 63-78.

Sun XS et Bian K. 1999. Shear strength and water resistance of modified soy protein adhesives. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 76, 977-980.

Sutherland IW. 1991. Alginates. in: Byron D. (Ed), *Biomaterials: novel materials from biological sources*, Stockton Press, pp. 309-331, New York.

Suyatma NE. 2006. Développement de films biodégradables à base de chitosane : Etudes du mélange chitosane/PLA, de la plastification et de la compatibilisation. Thèse de Doctorat de l'Université de Reims Champagne Ardenne.

Suyatma NE, Tighzert L, Copinet A et Coma V. 2005. Effects of hydrophilic plasticizers on mechanical, thermal, and surface properties of chitosan films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 53, 3950-3957.

Technichanvre. 2014. <http://www.technichanvre.com> (consulté le 20 juillet 2014).

Teng D. From chitin to chitosan. 2012. In: Yao K, Li J, Yao F, Yin Y, editors. Chitosan-based hydrogels, functions and applications. CRC Press. pp. 1-38. New York.

Tester RF et Sommerville MD. 2003. The effects of non-starch polysaccharides on the extent of gelatinisation, swelling and  $\alpha$ -amylase hydrolysis of maize and wheat starches. Food Hydrocolloids. 17, 41-54.

Thacharodi D et Rao KP.1996. Rate-controlling biopolymer membranes as transdermal delivery systems for nifedipine: development and in vitro evaluations. Biomaterials. 17, 1307-1311.

Tourte Y, Bordonneau M, Henry M et Tourte C. 2005. Le monde des végétaux, organisation, physiologie et génomique. Ed. Dunod. Paris.

Tradinov. 2014. <http://tradinov-sas.fr/> (consulté le 20 juillet 2014).

Trouy-Triboulot MC et Masson D. 2013. Matériaux dérivés du bois. Technique de l'Ingénieur. C928.

Turnbull J et Field RA. 2007. Emerging glycomics technologies. Nature Chemical Biology. 3, 74-77.

Umemura K, Inoue A et Kawai S. 2003. Development of new natural polymer-based wood adhesives I: fry bond strength and water resistance of Konjac glucomannan, chitosan and their composites. Journal of Wood Science. 49, 221-226.

Umemura K, Kaiho K et Kawai S. 2009. Characterization of bagasse-rind particleboard bonded with chitosan. Journal of Applied Polymer Science. 113, 2103-2108.

Umemura K, Mihara A et Kawai S. 2010. Development of new natural polymer-based wood adhesives III: effects of glucose addition on properties of chitosan. Journal of Wood Science. 56, 387-394.

Van der Leeden M et Frens G. 2002. Surface properties of plastic materials in relation to their adhering properties. *Advanced Engineering Materials*.4, 280-289.

Van Soest PJ et Wine RH. 1967. Use of detergents in the analysis of fibrous feeds. IV. Determination of plant cell wall constituents. *Journal of the Association of Official Agricultural Chemists*. 50, 50-55.

Vecino X, Devesa-Rey R, Moldes AB et Cruz JM. 2014. Formulation of an alginate-vineyard pruning waste composite as a new eco-friendly adsorbent to remove micronutrients from agroindustrial effluents. *Chemosphere*. 111, 24-31.

Verrier, P. 2005. Plastifiants. *Technique de l'Ingénieur*. fA3 231,11.

Vick CB et Rowell RM. 1990. Adhesive bonding of acetylated wood. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 10, 263-272.

Vieira MGA, da Silva MA, dos Santos LO et Beppu MM. 2011. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. *European Polymer Journal*. 47, 254-263.

Voyutskii SS. 1960. The diffusion theory. *Rubber Chemistry and Technology*. 33, 748-756.

Wang C et Wu J. 2012. Preparation and characterization of adhesive from spent hen proteins. *International Journal of Adhesion & Adhesives*. 36, 8-14.

Wang G, Zhang T, Ahmad S, Cheng J et Guo M. 2013. Physicochemical and adhesive properties, microstructure and storage stability of whey protein-based paper glue. *International Journal of Adhesion & Adhesives*. 41,198-205.

Wang J, Jin Z et Yuan X. 2007. Preparation of resistant starch from starch–guar gum extrudates and their properties. *Food Chemistry*.101, 20-25.

Wang T, Nie J et Yang D. 2012. Dextran and gelatin based photocrosslinkable tissue adhesive. *Carbohydrate Polymers*. 90, 1428-1436.

Weikart CM et Yasuda HK. 2000. Modification, degradation, and stability of polymeric surfaces treated with reactive plasmas. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 38, 3028-3042.

Weil JH. 2005. *Biochimie générale*. Dunod. Paris.

*Williamson RV. 1929. The flow of pseudoplastic materials. Journal of Industrial and Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 21, 1108-1111.*

Xiao C, Zhang J, Zhang Z et Zhang L. 2003. Study of blend films from chitosan and hydroxypropyl guar gum. *Journal of Applied Polymer Science*. 90, 1991-1995.

Xiao Z, Lib Y, Wu X, Qib G, Li N, Zhang K, Wang D et Sun XS. 2013. Utilization of sorghum lignin to improve adhesion strength of soy protein adhesives on wood veneer. *Industrial Crops and Products*. 50, 501-509.

Yan XL, Khor E et Lim LY. 2001. Chitosan-alginate films prepared with chitosans of different molecular weights. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. 58, 358-365.

Yang S, Lu L et Gibson RF. 2001. Non-destructive detection of weak joints in adhesively bonded composition structure. *Composite Structures*. 51, 63-71.

Yang Y, Zhao W, He J, Zhao Y, Ding F et Gu X. 2011. Nerve conduits based on immobilization of nerve growth factor onto modified chitosan by using genipin as a crosslinking agent. *European Review for Medical and Pharmacological Sciences*. 79, 519-525.

Young DK, No HK et Prinyawiwatkul W. 2009. Physicochemical and functional properties of chitosans prepared from shells of crabs harvested in three different years. *Carbohydrate Polymers*. 78, 41-45.

Zhang M, Li X, Gong H, Zhao YDNM et Zhang XF. 2002. Properties and biocompatibility of chitosan films modified by blending with PEG. *Biomaterials*. 23, 2641-2648.

Zhang Y, Ding L, Gu J, Tan H et Zhu L. 2015. Preparation and properties of a starch-based wood adhesive with highbonding strength and water resistance. *Carbohydrate Polymers*. 115, 32-37.

Zhao J, Han W, Chen H, Tu M, Zeng R, Shi Y, Cha Z et Zhou C. 2011. Preparation, structure and crystallinity of chitosan nano-fibers by a solid-liquid phase separation technique. *Carbohydrate Polymers*. 83, 1541-1546.

Zimm BH. 1948. The scattering of light and the radial distribution function of high polymersolutions. *Journal of Chemical Physics*. 16, 1093-1099.

## **Annexes**

**Annexe 1** : Liste des publications

**Annexe 2** : Liste des communications

**Annexe 3** : Détails de l'analyse du plan d'expérience composite centré

## Annexe 1 : Liste des publications

**Mati-Baouche N**, de Baynast H, Vial C, Audonnet F, Sun S, Petit E, Pennec F, Prevot V et Michaud P. 2014. Physico-chemical approaches for the characterization of solubilized and solid state chitosan. *Journal of Applied Polymer Science*. DOI: 10.1002/app.41257.

**Mati-Baouche N**, Elchinger PH, de Baynast H, Pierre G, Delattre C, Michaud P. 2014. Chitosan as an adhesive. *European Polymer Journal*. 60, 198-213.

**Mati-Baouche N**, de Baynast H, Lebert A, Sun S, Sacristan Lopez-Mingo CJ, Leclaire P et Michaud P. 2014. Mechanical, thermal and acoustical characterizations of an insulating bio-based composite made from sunflower stalks particles and chitosan. *Industrial Crops and Products*. 58, 244-250.

**Mati-Baouche N**, de Baynast H, Lebert A, Petit E et Michaud P. 2015. Formulation of bio-based binder for the conception of an insulating agro-composite made from sunflower stalks particles (en reviewing).

Pennec F, Alzina A, Tessier-Doyen N, Nait-Ali B, **Mati-Baouche N**, de Baynast H et Smith DH. 2013. A combined finite-discrete element method for calculating the effective thermal conductivity of bio-aggregates based materials. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 60, 274-283.

Sun S, Grédiac M, Toussaint E, Mathias JD et **Mati-Baouche N**. 2015. Applying a full-field measurement technique to characterize the mechanical response of a sunflower-based biocomposite. *Experimental Mechanics*. 55, 917-934.

Mathias JD, Alzina A, Grédiac M, Michaud P, Roux P, de Baynast H, Delattre C, Dumoulin N, Faure T, Larrey-Lassalle P, **Mati-Baouche N**, Pennec F, Sun S, Tessier-Doyen N, Toussaint E et Wei W. 2015. Valorizing sunflower stems as natural fibres for biocomposite applications: an environmental and socio-economic opportunity (en reviewing).



## Physico-Chemical, Thermal, and Mechanical Approaches for the Characterization of Solubilized and Solid State Chitosans

Narimane Mati-Baouche,<sup>1</sup> H       De Baynast,<sup>1</sup> Christophe Vial,<sup>1</sup> Fabrice Audonnet,<sup>1</sup> Shengnan Sun,<sup>1</sup> Emmanuel Petit,<sup>2</sup> Fabienne Pennec,<sup>3</sup> Vanessa Prevot,<sup>4</sup> Philippe Michaud<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Clermont Universit  , Universit   Blaise Pascal, Institut Pascal UMR CNRS 6602, 24 avenue des Landais, BP-206, 63174 Aubi  re Cedex, France

<sup>2</sup>Laboratoire BIODI, IUT d'Amiens (GB), Avenue des Facult  s, le Bailly 80025, Amiens Cedex, France

<sup>3</sup>Laboratoire Groupe d'Etude des Mat  riaux H  t  rog  nes (GEMH-ENSCI EA 3178) Centre Europ  en de la C  ramique, 12 rue Atlantis 87068, Limoges Cedex, France

<sup>4</sup>Clermont Universit  , Universit   Blaise Pascal, CNRS, UMR 6296, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, 24 avenue des Landais, BP 80026, 63171 Aubi  re Cedex, France

Correspondence to: P. Michaud (E-mail: philippe.michaud@univ-bpclermont.fr)

**ABSTRACT:** This study was conducted on the both solid and solubilized chitosans to propose an approach for the physico-chemical, thermal and mechanical characterizations of this polysaccharide. The polysaccharide used was a 90% deacetylated chitosan having a molecular weight of 98.4 kDa. The flow property of chitosan solutions was evaluated revealing a shear-thinning behavior. The thermal characterization was carried out by studying heat specific capacity, glass transition temperature, and thermal conductivity on chitosan dried specimens (solid state). Their  $T_g$  were measured by DSC and confirmed by DMA at 102 and 122  C depending on concentrations of initial chitosan solutions. The mechanical characterization was conducted by analyzing Young modulus, tensile strength, and elongation at break of chitosan specimens. They exhibited a higher elongation at break and a lower tensile strength when made from high concentrated chitosan solution (9% w/v). Differences in mechanical behavior of specimens were explained by differences of crystallinity.    2014 Wiley Periodicals, Inc. *J. Appl. Polym. Sci.* 2014, 131, 41257.

**KEYWORDS:** adhesives; biodegradable; biopolymers and renewable polymers; mechanical properties; polysaccharides

Received 8 February 2014; accepted 29 June 2014

DOI: 10.1002/app.41257

### INTRODUCTION

Chitosan is a polysaccharide obtained by alkaline deacetylation of chitin. This heteropolymer of  $\beta$ -(1,4)-linked 2-acetamido-2-deoxy-D-glucopyranose and 2-amino-2-deoxy-D-glucopyranose is the sole natural cationic polysaccharide due to its positive charges ( $\text{NH}_3^+$ ) at acidic pH ( $\text{pH} < 6.5$ ).<sup>1</sup> During the past several decades, chitosan has received a great attention in the area of biomaterials and/or biobased materials.<sup>2,3</sup> A biobased material is a material made from biomass whereas "biomaterial" designed biocompatible material used in the medical field. The commercial availability of chitosans open the way to the development of these materials notably in the field of films and adhesives.<sup>4,5</sup> In this context, even if thermal, mechanical, and structural studies have been currently published for the characterization of chitosans, the literature is actually highly heterogeneous. Effectively no publication described the fully rheological, thermal, and mechanical characterizations of a structurally defined chitosan in both liquid and solid states (global

approach). In the majority of cases authors studied only some of these aspects on a defined film or on a solution of chitosan. This lack of global physico-chemical study of a well-defined chitosan in liquid and solid states associated to the large variety of chitosan origins (lobster, crab, and fungi) with specific molecular characteristics (degree of deacetylation, molecular weight)<sup>6</sup> and applications explain the heterogeneity of literature about this subject. For example, considering mechanical properties of chitosan films, data varied widely ranging from 7 to 50 MPa for tensile strength, from 9.6 MPa to 2.1 GPa for Young modulus and from 5 to 65% for strain at break.<sup>7–10</sup> The thermal behavior of chitosan, evaluated by differential scanning calorimetry (DSC) measurements, was also abundantly described in literature. However, the results obtained were various and subject to controversy<sup>11</sup> as some authors could not evaluate  $T_g$  of chitosan,<sup>12,13</sup> whereas others observed it ranging from –23 to 222  C.<sup>14–17</sup> Moreover, thermal conductivity ( $\kappa$ ) and specific heat ( $C_p$ ) of chitosan dried specimens, such as films are not described at this time despite the importance of these

   2014 Wiley Periodicals, Inc.

Materials  
Views

WWW.MATERIALSVIEWS.COM

41257 (1 of 8)

J. APPL. POLYM. SCI. 2014, DOI: 10.1002/APP.41257



# Mechanical, thermal and acoustical characterizations of an insulating bio-based composite made from sunflower stalks particles and chitosan



Narimane Mati-Baouche<sup>a</sup>, Hélène De Baynast<sup>a</sup>, André Lebert<sup>a</sup>, Shengnan Sun<sup>a</sup>, Carlos Javier Sacristan Lopez-Mingo<sup>b</sup>, Philippe Leclaire<sup>b</sup>, Philippe Michaud<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Clermont Université, Université Blaise Pascal, Institut Pascal UMR CNRS 6602, 24 avenue des Landats, BP-206, 63174, Aubière Cedex, France

<sup>b</sup> Université de Bourgogne, Laboratoire DRIVE, ISAT, 49 rue Mademoiselle Bourgeois, B.P. 31158027, Nevers Cedex, France

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 25 January 2014

Received in revised form 1 April 2014

Accepted 12 April 2014

Available online 9 May 2014

### Keywords:

Chitosan

Sunflower

Bio-based composite

Thermal conductivity

Young modulus

## ABSTRACT

This study has for objective the determination of thermal, mechanical and acoustical properties of insulating bio-based composite made with chitosan and sunflower's stalks particles. An experimental design was established to find the size grading of particles, the ratio chitosan/sunflower particles and the stress of compaction influencing the thermal and mechanical properties. Composites with a thermal conductivity ( $\kappa$ ) of  $0.056 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , a maximum stress ( $\sigma_{\text{max}}$ ) of 2 MPa and an acoustic coefficient of absorption ( $\alpha$ ) of 0.2 were obtained with a ratio of chitosan of 4.3% (w/w) and a size grading of particles higher to 3 mm. These mechanical and thermal performances are competitive with those of other insulating bio-based materials available on the market.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

The implementation of agro-industrial residues in the development of composite materials for building trades is now a research of growing interest (Cole, 1999; Gustavsson and Sathre, 2006; Morel et al., 2001). One of the major challenges of this industry for the next decade is to improve the energy performance of existing buildings taking into account the increasing social emphasis on issues of the environment, waste disposal, and the depletion of non-renewable resources. The motivation includes cost, mechanical, thermal and acoustical performance enhancements, weight reduction, and environment concerns (Glé et al., 2012). In this context, bio-based insulator materials made from by-products of agriculture are an interesting alternative to those obtained from fossil carbon. Thermal insulation is known to play a critical role in saving energy by reducing the rate of heat transfer (Keynakli, 2012). A material is considered as a thermal insulator when its thermal conductivity ( $\kappa$ ) is lower than  $0.1 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , some of them reaching  $0.035 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (Al-Homoud, 2005). They include fibrous and cellular inorganic materials, organic materials and

metallic or metalized reflective membranes. Among them, those obtained from agricultural by-products have numerous advantages as they are eco-friendly and renewable. Moreover the high fiber content of some of them (wood, hemp, flax, ...) authorizes the reinforcement of composites (Liu et al., 2006). This property leads to the development of bio-based composites with natural fibers not only in the field of thermal insulators but also in other industrial areas such as paper or thermoplastic industries (Ashori, 2013; Ashori and Nourbakhsh, 2010; Ashori et al., 2014; Zahedi et al., 2013). Onésippe et al. (2010) have used sugar cane bagasse fibers in cement composites. The bio-sourced material obtained had higher thermal conductivity and mechanical strength compared to cement alone. Korjenic et al. (2011) carried out a research project to develop a new insulating material from jute, flax and hemp. Results showed that the correct combination of natural materials is comparable with conventional materials for mechanical properties. Furthermore, Elfordy et al. (2008), Nguyen et al. (2010), Nozahic and Amziane (2012) and Nozahic et al. (2012) characterized the hemp concrete, a new insulating material. Its thermal conductivity and its compressive strength were evaluated ranging between 0.1 and  $0.4 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  and from 0.2 to 0.8 MPa, respectively.

Sunflower is widely cultivated all over the world. In 2010, the harvested area in Europe was  $3.68 \times 10^6$  ha representing 16% of the total harvested area in the world (Sun et al., 2013). The crushed

\* Corresponding author. Tel.: +33 (0)473407425.

E-mail address: [philippe.michaud@univ-bpclermont.fr](mailto:philippe.michaud@univ-bpclermont.fr) (P. Michaud).



## Review article

## Chitosan as an adhesive



Narimane Mati-Baouche<sup>a</sup>, Pierre-Henri Elchinger<sup>a,b,c</sup>, Hélène de Baynast<sup>a</sup>, Guillaume Pierre<sup>a</sup>,  
Cédric Delattre<sup>a</sup>, Philippe Michaud<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Clermont Université, Université Blaise Pascal, Institut Pascal UMR CNRS 6602, 24 avenue des Landais, BP-206, 63174 Aubière Cedex, France

<sup>b</sup> Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, BP10448, F-63000 Clermont-Ferrand, France

<sup>c</sup> CNRS, UMR 6296, ICCF, BP 80026, F-63171 Aubière, France

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 6 July 2014

Received in revised form 8 September 2014

Accepted 10 September 2014

Available online 21 September 2014

## Keywords:

Chitosan

Adhesion

Application

Biodegradability

## ABSTRACT

Chitosan is a well-known polysaccharide abundantly published during the last decades. This heteropolymer, composed of 2-acetamido-2-deoxy-D-glucopyranose and 2-amino-2-deoxy-D-glucopyranose, is obtained after alkaline deacetylation of chitin from crustaceans, fungi and other non-vegetable organisms. Soluble only at acidic pH, it is the unique polycationic polysaccharide extracted from bioresources. This characteristic gives to it original and specific properties finding some applications in several industrial fields but especially in the biomedical one because of its biocompatibility and its non-toxicity. Besides these traditional applications other ones begin actually to appear in the literature. They focus on the development of chitosan-based adhesives, binders or films. This review synthesizes the state of the art on this domain, but also deals with the assessment of chitosan environmental impact.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## Contents

1. Introduction .....	198
2. Chitosan: from the source to its characteristics .....	199
2.1. Origin .....	199
2.2. Structure .....	199
2.3. Processes for chitosan production .....	199
2.3.1. Extraction from crustaceans .....	199
2.3.2. Extraction from insects .....	200
2.3.3. Extraction from fungi .....	200
2.3.4. Effects of the production method on chitosan characteristics .....	201
3. What are the mechanisms of adhesion? .....	201
3.1. Theory of adhesion .....	201
3.2. How to characterize the adhesion? .....	202
4. Chitosan as adhesive: physicochemical characteristics .....	202
5. Applications of chitosan as adhesive .....	204
5.1. Chitosan as biomedical adhesive or bioadhesive .....	204
5.2. Other adhesive applications of chitosan .....	205
6. Environmental assessment and biodegradability of chitosan adhesives .....	206

\* Corresponding author.





# A combined finite-discrete element method for calculating the effective thermal conductivity of bio-aggregates based materials

F. Pennec<sup>a,\*</sup>, A. Alzina<sup>a</sup>, N. Tessier-Doyen<sup>a</sup>, B. Naït-ali<sup>a</sup>, N. Mati-Baouche<sup>b</sup>, H. De Baynast<sup>b</sup>, D.S. Smith<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Groupe d'Etude des Matériaux Hétérogènes – Centre Européen de la Céramique, 12 rue Atlantis, 87068 Limoges Cedex, France

<sup>b</sup> Clermont University, Université Blaise Pascal, Institut Pascal UMR CNRS 6602, Campus des Cézeaux, 24 avenue des Landais, F-63174 Aubière Cedex, France

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 4 October 2012

Received in revised form 2 January 2013

Accepted 3 January 2013

Available online 4 February 2013

### Keywords:

Thermal conductivity  
Sunflower pith aggregate  
Packed bed  
Discrete element  
Homogenization  
Radiation

## ABSTRACT

The present paper examines the calculation of thermal conductivity of insulating building materials made from plant particles. To determine the more suitable structure and particle size distribution of raw material to optimize the volume proportion between plant particles, binder and air, a tool for calculating the effective thermal conductivity of heterogeneous materials has been developed. The approach is both based on (i) the discrete element method to generate the volume element and (ii) the finite element method to calculate the homogenized properties. A 3D optical scanner has been used to record plant particle shapes and convert some of them into a cluster of discrete elements. These aggregates are initially randomly distributed in the numerical simulation but without any overlap, and then fall down into a container due to gravity and collide with neighboring particles according to a velocity Verlet algorithm. Once the RVE is built, the geometry is exported in the open-source Salome-Meca platform to be meshed. The calculation of the effective thermal conductivity of the heterogeneous volume is then performed using a homogenization technique, based on an energy method. The numerical model has been applied to packed beds of sunflower pith aggregates. The thermal conductivity of pith particles has been first measured to supply reliable data input for the numerical model. The remarkably low value of this material makes sunflower pith packed beds an excellent candidate for thermal insulation in the building industry. However, due to its low packing density, conduction and radiation heat transfer are significant. The first numerical simulations, considering only conductive heat transfer, differ thus from the measured thermal conductivity on packed beds. Finally, a more robust model taking into account the radiation contribution has been satisfactorily compared with the experimental results.

© 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

The use of building materials, that comply with legislation and actual user requirements concerning environmental and health impact as well as thermal or hygroscopic comfort, is growing rapidly [1–4]. In this context, an original thermal insulating panel for existing buildings with low environmental impact is developed. These building materials are made from vegetable particles, obtained from grinding of plants which are not recycled by agriculture, renewable and easily available, such as maize or sunflower. The particles will be used as aggregates in combination with one biodegradable binder, from plant or animal origin [5,6].

With the aim of optimizing the thermal, mechanical and hygroscopic performances of the insulating material, characterization of the organic raw material is first performed. The composite material made from vegetable particles surrounded by air cavities and consolidated with an organic binder is also subsequently tested

(Fig. 1). This last objective is difficult to achieve accurately because of the existence of many influencing parameters, such as the nature of the organic raw material and of the organic binder, the particle shape, size and orientation of the particles, air and binder volume fractions. To evaluate the impact of these different parameters without carrying out substantially expensive experimental investigations, the material behavior is simulated using 3D finite element analysis on a statistically representative geometrical construction of the organic mixture (Fig. 2), referred to as the representative volume element (RVE) [7,22].

The plant material considered in this paper is pith extracted from sunflower stems. The particules are in the form of individual grains, whose size varies from 0.5 to 10 mm. These particles are very convenient to manipulate due to their mechanical properties (lightness and stiffness) and have good thermal performances. The final product exhibits a large volume fraction (60%–90%) of plant particles to ensure a sufficiently high mechanical resistance. The main difficulty in analyzing the material behavior lies in the modeling of the geometry at the micron level scale for high particle volume ratios. The microscale geometry generation algorithm which

\* Corresponding author.

E-mail address: [fabienne.pennec@unilim.fr](mailto:fabienne.pennec@unilim.fr) (F. Pennec).

## **Annexe 2 : Liste des communications**

### **Communications orales**

**Mati-Baouche N**, de Baynast H, Sun S, Lebert A et Michaud P. Production and characterization of new thermal insulating bio-based material made with sunflower stalks aggregates and chitosan, 13<sup>th</sup> ISBBB, 18-25 mai 2014, Guelph, Canada.

**Mati-Baouche N**, de Baynast H, Lopez-Mingo CJS, Leclaire P et Michaud P. Développement de composites biosourcés isolants à partir de broyats de tiges de tournesol et de chitosane : Caractérisation des performances thermiques, mécaniques et acoustiques, JST-AMAC/SFA/AFM - Dynamique et acoustique de structures composites, 9-10 avril 2013, Nevers, France.

**Mati-Baouche N**, de Baynast H, Sun, P. Michaud. Formulation of chitosan to improve its adhesive properties. Application to agromaterial bonding, 3<sup>rd</sup> EPNOE International Polysaccharide Conference, 21-24 octobre 2013, Nice, France.

**Mati-Baouche N**, de Baynast H, Sun S, Lebert A et Michaud P. Procédé d'obtention de matériaux isolants biosourcés et caractérisation de leurs propriétés physico-chimiques, XIVeme Congrès de la Société de Génie des Procédés, SFGP, 8-10 octobre 2013, Lyon, France.

## **Communications par affiche**

**Mati-Baouche N**, de Baynast H, Sun S, Delattre C, Lopez Mingo CJS, Leclaire P, Lebert A et Michaud P. Development of a new Insulating bio-based composite made from sunflower stalk aggregates and chitosan: thermal, mechanical and acoustical characterizations, 10<sup>th</sup> European Symposium on Biochemical Engineering Sciences (10th ESBES) and the 6<sup>th</sup> International Forum on Industrial Bioprocesses (6<sup>th</sup> IFIBiop), 7-10 Septembre 2014, Lille, France.

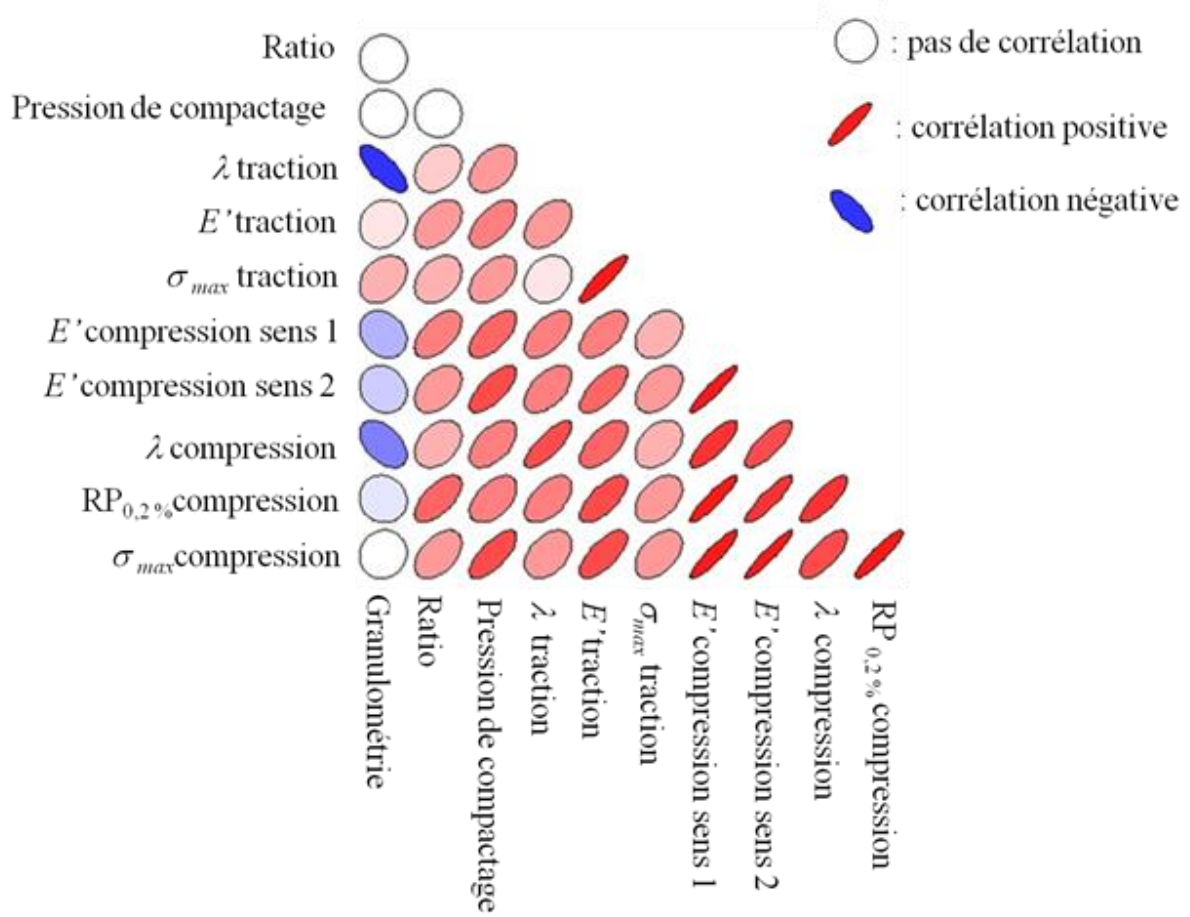
**Mati-Baouche N**, de Baynast H, Sun S et Michaud P. Utilisation d'un liant naturel dans le développement de matériaux biosourcés isolants, Journées jeunes chercheurs éco-composites et composites bio-sourcés, 10-11 avril 2013, ISAT, Nevers, France.

**Mati-Baouche N**, de Baynast H, Laroche C, Audonnet F, Vial C et Michaud P. Formulation de polysaccharides à propriétés liantes pour leur utilisation comme matrice dans la conception de panneaux isolants : cas du chitosane, 24<sup>èmes</sup> Journées du Groupe Français des Glycosciences, GFG, 21-25 mai 2012 -Domaine du Val Joly, France.

**Mati-Baouche N**, de Baynast H, Audonnet F, Vial C et Michaud P. Utilisation du chitosane pour le développement de matériaux biosourcés isolants, Journées de l'Ecole Doctorale des Sciences de la Vie, Santé, Agronomie, Environnement, JED, 24-25 mai 2012, Clermont-Ferrand, France.

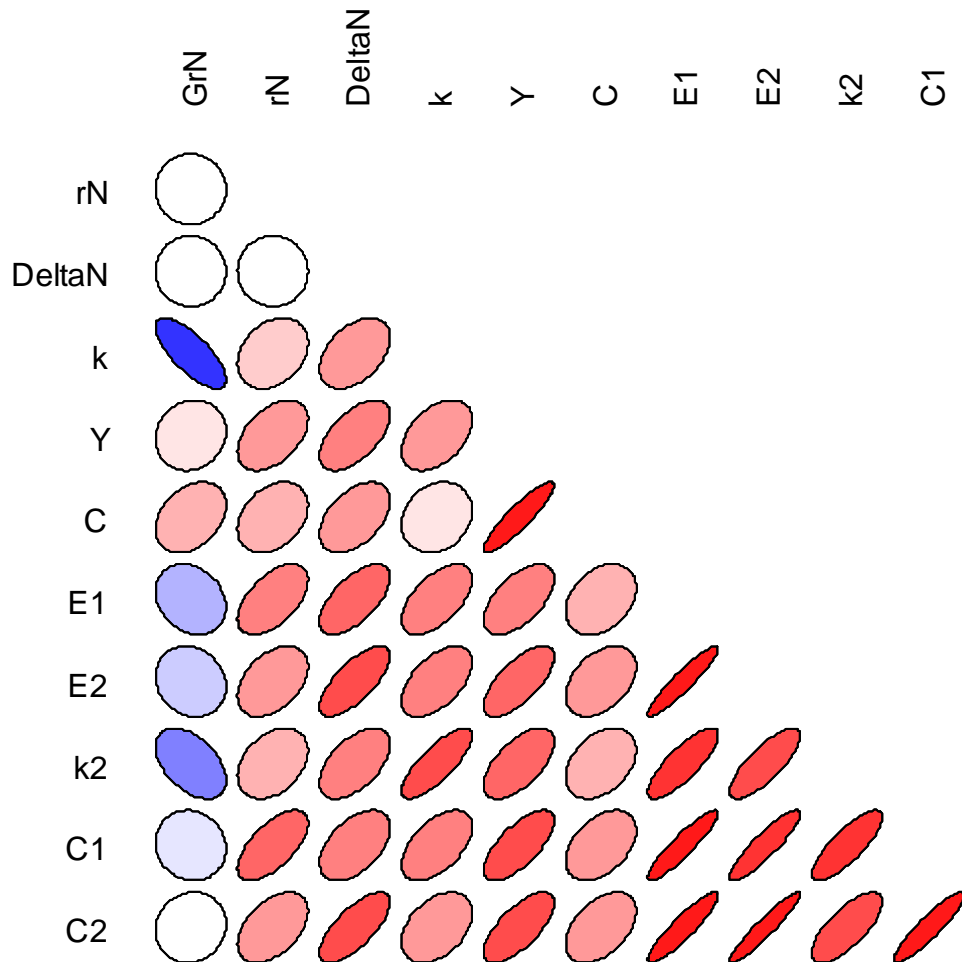
### **Annexe 3 : Détails de l'analyse du plan d'expérience composite centré**

## Variables mesurées





## Variables mesurées codées



## Module d'Young – Facteurs + Interactions + Carrés

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t )
(Intercept)	57.69767	24.93481	2.3139	0.081678 .
GrN	6.04773	6.78201	0.8917	0.422932
rN	23.70368	6.78201	3.4951	0.025007 *
DeltaN	40.27765	8.38223	4.8051	0.008616 **
GrN:rN	-8.15000	8.85721	-0.9202	0.409563
GrN:DeltaN	8.72500	8.85721	0.9851	0.380357
rN:DeltaN	25.95000	8.85721	2.9298	0.042822 *
GrN^2	23.43187	10.36708	2.2602	0.086659 .
rN^2	-0.53709	10.36708	-0.0518	0.961166
DeltaN^2	-8.29101	11.43568	-0.7250	0.508585

Residual standard error: 25.05 on 4 degrees of freedom  
 Multiple R-squared: 0.9314, Adjusted R-squared: 0.777  
 F-statistic: 6.031 on 9 and 4 DF, p-value: 0.04954

### Residuals:

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
7.944	22.650	18.752	-6.843	15.990	-9.605	-13.503	1.203	2.302	-20.892	7.928	-17.604
13	14										
4.640	-12.964										

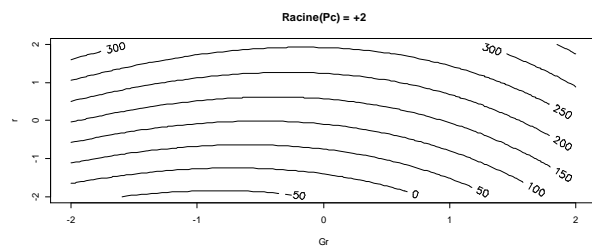
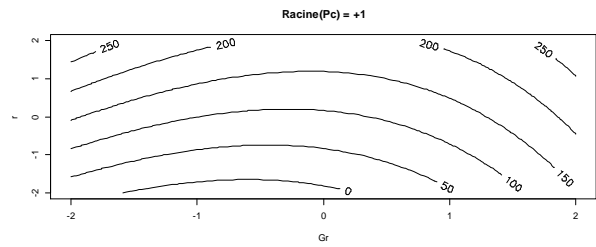
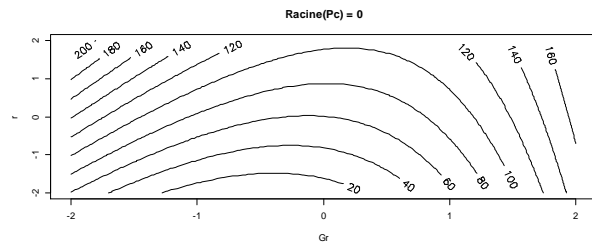
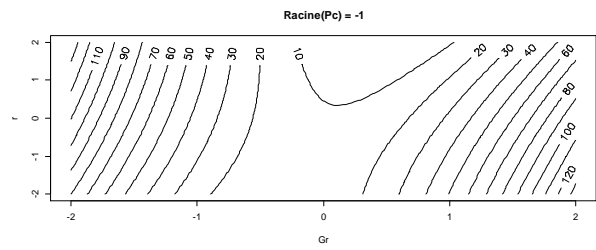
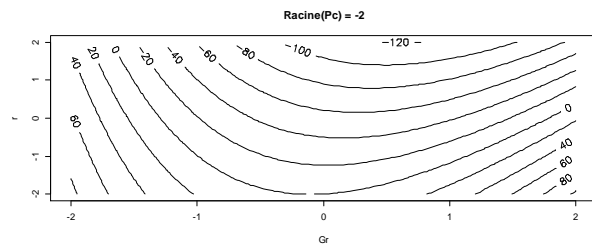
### Analysis of Variance Table

Model 1: Y ~ FO(GrN, rN, DeltaN)

Model 2: Y ~ FO(GrN, rN, DeltaN) + TWI(GrN, rN, DeltaN)

Model 3: Y ~ FO(GrN, rN, DeltaN) + TWI(GrN, rN, DeltaN) + PQ(GrN, rN, DeltaN)

	Res.Df	RSS	Df	Sum of Sq	F	Pr(>F)
1	10	16091.8				
2	7	9564.2	3	6527.6	3.4670	0.1305
3	4	2510.4	3	7053.8	3.7464	0.1173



## Contrainte maximale – Facteurs + Interactions + Carrés

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t )
(Intercept)	0.129797	0.116626	1.1129	0.32811
GrN	0.069242	0.031721	2.1829	0.09444 .
rN	0.067308	0.031721	2.1219	0.10113
DeltaN	0.145436	0.039206	3.7096	0.02066 *
GrN:rN	-0.050000	0.041427	-1.2069	0.29395
GrN:DeltaN	0.015000	0.041427	0.3621	0.73561
rN:DeltaN	0.085000	0.041427	2.0518	0.10947
GrN^2	0.130714	0.048489	2.6957	0.05433 .
rN^2	0.012020	0.048489	0.2479	0.81642
DeltaN^2	-0.037799	0.053487	-0.7067	0.51876

Residual standard error: 0.1172 on 4 degrees of freedom

Multiple R-squared: 0.9062, Adjusted R-squared: 0.6951

F-statistic: 4.294 on 9 and 4 DF, p-value: 0.08707

### Residuals:

1	2	3	4	5	6	7	8	9
-0.026719	0.054153	0.037896	-0.091231	0.131766	0.002638	-0.013619	0.067254	0.010203
10	11	12	13	14				
0.034949	-0.092396	-0.076800	0.019353	-0.057447				

### Analysis of Variance Table

Model 1: C ~ FO(GrN, rN, DeltaN)

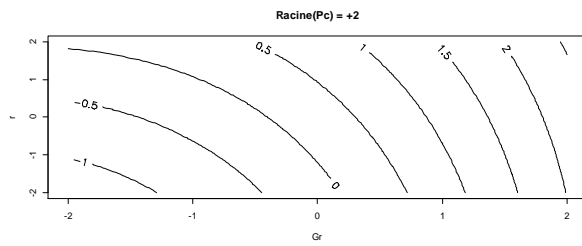
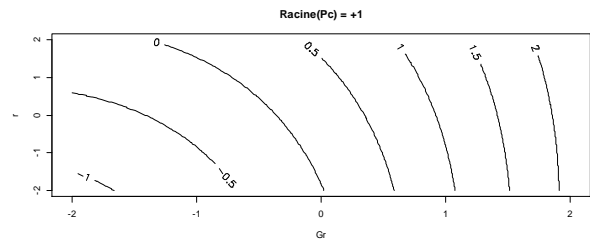
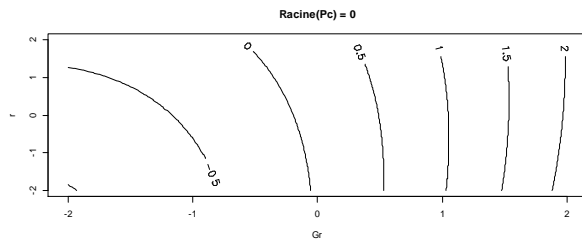
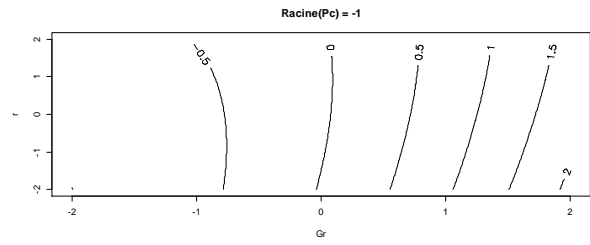
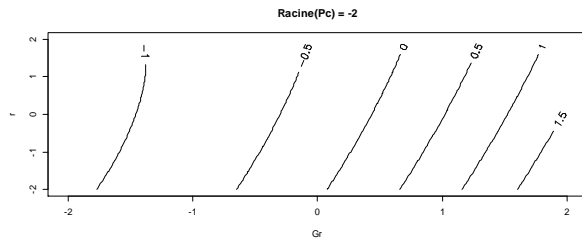
Model 2: C ~ FO(GrN, rN, DeltaN) + PQ(GrN, rN, DeltaN)

Model 3: C ~ FO(GrN, rN, DeltaN) + TWI(GrN, rN, DeltaN) + PQ(GrN, rN, DeltaN)

	Res.Df	RSS	Df	Sum of Sq	F	Pr(>F)
1	10	0.32697				
2	7	0.13452	3	0.19245	4.6724	0.08526 .
3	4	0.05492	3	0.07960	1.9325	0.26605

---

Signif. codes: 0 '\*\*\*' 0.001 '\*\*' 0.01 '\*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1



## Conductivité thermique – Facteurs + Interactions + Carrés

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t )
(Intercept)	7.6981e-02	1.6540e-03	46.5420	8.648e-08 ***
GrN	-4.0689e-03	4.5059e-04	-9.0302	0.0002782 ***
rN	1.5654e-03	4.5059e-04	3.4742	0.0177696 *
DeltaN	3.4064e-03	4.5059e-04	7.5599	0.0006421 ***
GrN:rN	2.5000e-04	5.8847e-04	0.4248	0.6886202
GrN:DeltaN	1.5000e-03	5.8847e-04	2.5490	0.0513286 .
rN:DeltaN	7.5000e-04	5.8847e-04	1.2745	0.2585043
GrN^2	2.5307e-05	6.7711e-04	0.0374	0.9716327
rN^2	3.7961e-04	6.7711e-04	0.5606	0.5992347
DeltaN^2	-1.9234e-03	6.7711e-04	-2.8406	0.0362216 *

Residual standard error: 0.001664 on 5 degrees of freedom  
Multiple R-squared: 0.9726, Adjusted R-squared: 0.9233  
F-statistic: 19.72 on 9 and 5 DF, p-value: 0.00216

### Residuals:

1	2	3	4	5	6	7	8
1.343e-04	1.447e-03	2.651e-04	-1.422e-03	1.496e-03	-1.908e-04	-1.373e-03	-5.990e-05
9	10	11	12	13	14	15	
1.872e-05	-2.169e-04	1.115e-04	-1.683e-03	1.577e-03	-2.755e-04	1.701e-04	

Analysis of Variance Table

Model 1: k ~ FO(GrN, rN, DeltaN)

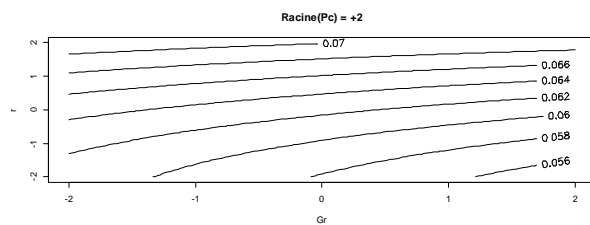
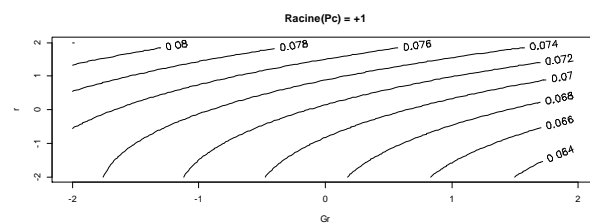
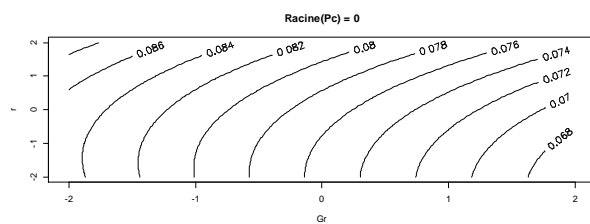
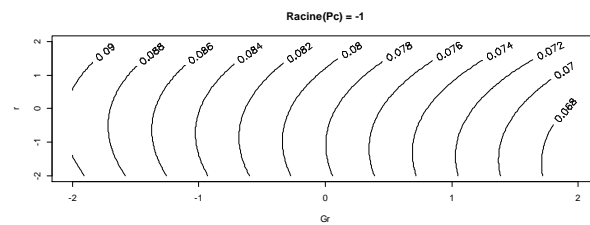
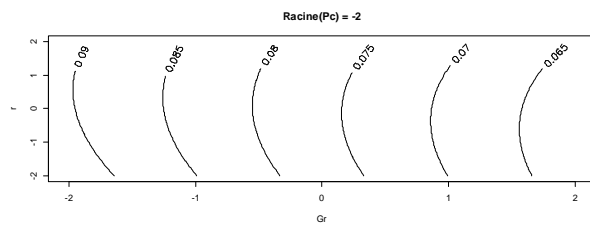
Model 2: k ~ FO(GrN, rN, DeltaN) + TWI(GrN, rN, DeltaN)

Model 3: k ~ FO(GrN, rN, DeltaN) + TWI(GrN, rN, DeltaN) + PQ(GrN, rN, DeltaN)

	Res.Df	RSS	Df	Sum of Sq	F	Pr(>F)
1	11	8.7924e-05				
2	8	6.4924e-05	3	2.3000e-05	2.7674	0.15070
3	5	1.3852e-05	3	5.1072e-05	6.1451	0.03942 *

---

Signif. codes: 0 '\*\*\*' 0.001 '\*\*' 0.01 '\*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1



## Compression sens 1 – Facteurs + Interactions + Carrés

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t )
(Intercept)	11.30909	4.62563	2.4449	0.07084 .
GrN	-1.32080	1.25812	-1.0498	0.35304
rN	3.26196	1.25812	2.5927	0.06051 .
DeltaN	4.27122	1.55498	2.7468	0.05154 .
GrN:rN	1.37625	1.64309	0.8376	0.44939
GrN:DeltaN	0.76250	1.64309	0.4641	0.66673
rN:DeltaN	0.62875	1.64309	0.3827	0.72143
GrN^2	0.10808	1.92319	0.0562	0.95788
rN^2	-0.68911	1.92319	-0.3583	0.73821
DeltaN^2	-0.23791	2.12142	-0.1121	0.91611

Residual standard error: 4.647 on 4 degrees of freedom

Multiple R-squared: 0.8196, Adjusted R-squared: 0.4137

F-statistic: 2.019 on 9 and 4 DF, p-value: 0.2598

### Residuals:

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
2.2950	-3.0751	-2.5761	3.8538	-4.7441	1.6858	2.1848	-3.1853	-0.2241	-0.7252	1.9869	1.8558
13	14										
-0.5940	1.2617										

### Analysis of Variance Table

Model 1: E1 ~ FO(GrN, rN, DeltaN)

Model 2: E1 ~ FO(GrN, rN, DeltaN) + TWI(GrN, rN, DeltaN)

Model 3: E1 ~ FO(GrN, rN, DeltaN) + TWI(GrN, rN, DeltaN) + PQ(GrN, rN, DeltaN)

	Res.Df	RSS	Df	Sum of Sq	F	Pr(>F)
1	10	115.046				
2	7	92.079	3	22.9664	0.3545	0.7897
3	4	86.392	3	5.6871	0.0878	0.9630

Model 1: E1 ~ FO(GrN, rN, DeltaN)

Model 2: E1 ~ FO(GrN, rN, DeltaN) + PQ(GrN, rN, DeltaN)

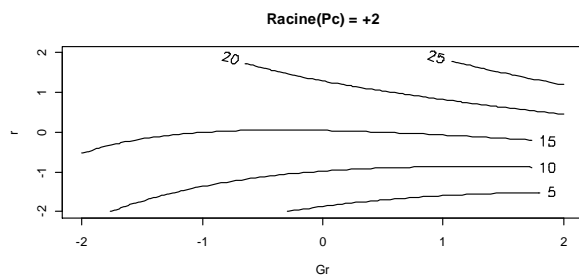
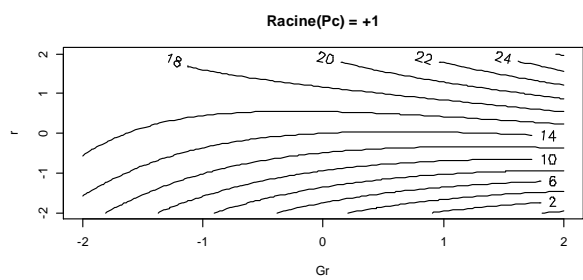
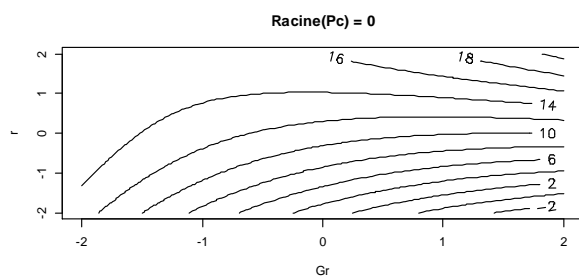
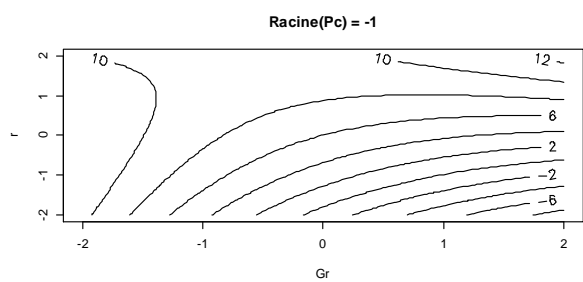
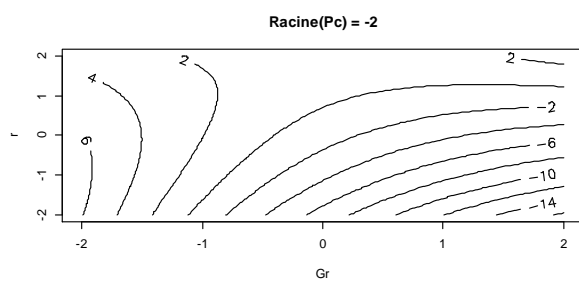
Model 3: E1 ~ FO(GrN, rN, DeltaN) + TWI(GrN, rN, DeltaN) + PQ(GrN, rN, DeltaN)

	Res.Df	RSS	Df	Sum of Sq	F	Pr(>F)
1	10	115.046				
2	7	109.358	3	5.6871	0.0878	0.9630
3	4	86.392	3	22.9664	0.3545	0.7897

---

Signif. codes: 0 '\*\*\*' 0.001 '\*\*' 0.01 '\*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1





## Compression sens 2 – Facteurs + Interactions + Carrés

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t )
(Intercept)	29.30455	15.23872	1.9230	0.12683
GrN	-2.97304	4.14477	-0.7173	0.51285
rN	8.37062	4.14477	2.0196	0.11355
DeltaN	16.24412	5.12274	3.1710	0.03383 *
GrN:rN	5.38788	5.41302	0.9954	0.37590
GrN:DeltaN	1.00988	5.41302	0.1866	0.86108
rN:DeltaN	2.33988	5.41302	0.4323	0.68783
GrN^2	3.05595	6.33576	0.4823	0.65478
rN^2	-2.42077	6.33576	-0.3821	0.72183
DeltaN^2	0.34887	6.98882	0.0499	0.96258

Residual standard error: 15.31 on 4 degrees of freedom  
Multiple R-squared: 0.8246, Adjusted R-squared: 0.43  
F-statistic: 2.09 on 9 and 4 DF, p-value: 0.2487

### Residuals:

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
11.9231	-0.7482	-1.6012	11.6671	-12.1685	1.0997	0.2467	-12.4245	-0.1262	-12.8849
11	12	13	14						
13.5956	-0.3048	1.0155	0.7107						

### Analysis of Variance Table

Model 1: E2 ~ FO(GrN, rN, DeltaN)

Model 2: E2 ~ FO(GrN, rN, DeltaN) + TWI(GrN, rN, DeltaN)

Model 3: E2 ~ FO(GrN, rN, DeltaN) + TWI(GrN, rN, DeltaN) + PQ(GrN, rN, DeltaN)

	Res.Df	RSS	Df	Sum of Sq	F	Pr(>F)
1	10	1461.62				
2	7	1177.43	3	284.19	0.4041	0.7587
3	4	937.62	3	239.80	0.3410	0.7983

Model 1: E2 ~ FO(GrN, rN, DeltaN)

Model 2: E2 ~ FO(GrN, rN, DeltaN) + PQ(GrN, rN, DeltaN)

Model 3: E2 ~ FO(GrN, rN, DeltaN) + TWI(GrN, rN, DeltaN) + PQ(GrN, rN, DeltaN)

	Res.Df	RSS	Df	Sum of Sq	F	Pr(>F)
1	10	1461.62				
2	7	1221.82	3	239.80	0.3410	0.7983
3	4	937.62	3	284.19	0.4041	0.7587

---

Signif. codes: 0 '\*\*\*' 0.001 '\*\*' 0.01 '\*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1



## Conductivité thermique 2 – Facteurs + Interactions + Carrés

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t )
(Intercept)	0.07100414	0.00298685	23.7723	2.453e-06 ***
GrN	-0.00216566	0.00081369	-2.6615	0.04480 *
rN	0.00163017	0.00081369	2.0034	0.10149
DeltaN	0.00263519	0.00081369	3.2386	0.02299 *
GrN:rN	0.00055208	0.00106266	0.5195	0.62556
GrN:DeltaN	0.00178125	0.00106266	1.6762	0.15454
rN:DeltaN	0.00051042	0.00106266	0.4803	0.65128
GrN^2	0.00152176	0.00122274	1.2446	0.26845
rN^2	-0.00010215	0.00122274	-0.0835	0.93666
DeltaN^2	0.00001595	0.00122274	0.0130	0.99010

Residual standard error: 0.003006 on 5 degrees of freedom  
Multiple R-squared: 0.8485, Adjusted R-squared: 0.5757  
F-statistic: 3.11 on 9 and 5 DF, p-value: 0.1122

### Residuals:

1	2	3	4	5	6	7	8
-2.165e-04	-2.029e-03	-3.311e-04	6.424e-05	-2.464e-03	-2.069e-03	-3.708e-04	-2.184e-03
9	10	11	12	13	14	15	
-6.041e-04	3.392e-04	3.063e-03	2.879e-03	5.229e-04	8.571e-04	2.545e-03	

### Analysis of Variance Table

Model 1: k2 ~ FO(GrN, rN, DeltaN)

Model 2: k2 ~ FO(GrN, rN, DeltaN) + TWI(GrN, rN, DeltaN)

Model 3: k2 ~ FO(GrN, rN, DeltaN) + TWI(GrN, rN, DeltaN) + PQ(GrN, rN, DeltaN)

	Res.Df	RSS	Df	Sum of Sq	F	Pr(>F)
1	11	1.0305e-04				
2	8	7.3142e-05	3	2.9905e-05	1.1034	0.4294
3	5	4.5170e-05	3	2.7972e-05	1.0321	0.4534

Model 1: k2 ~ FO(GrN, rN, DeltaN)

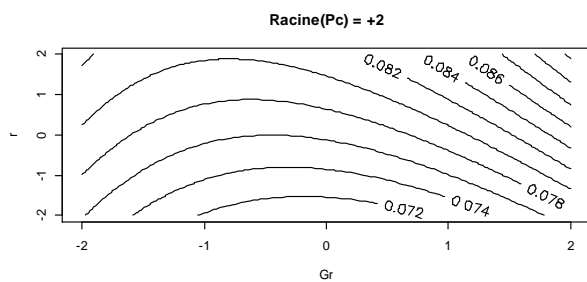
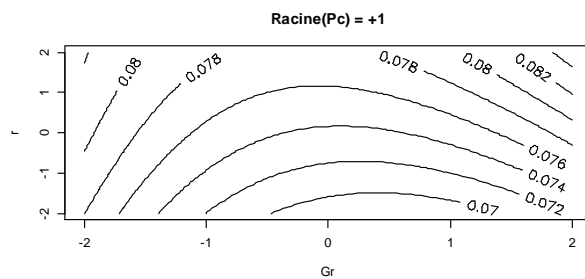
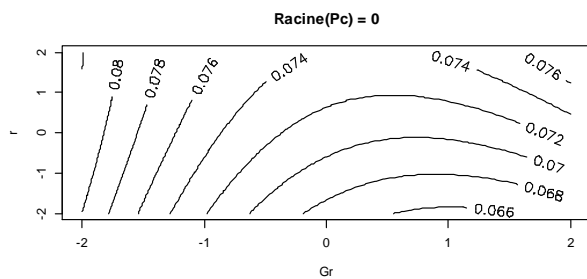
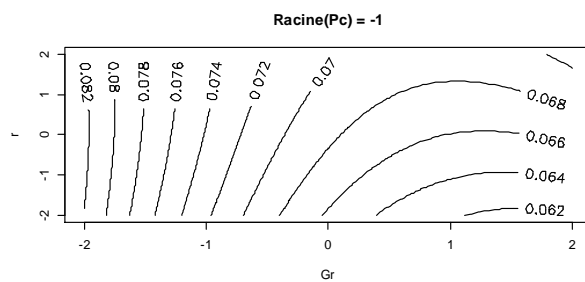
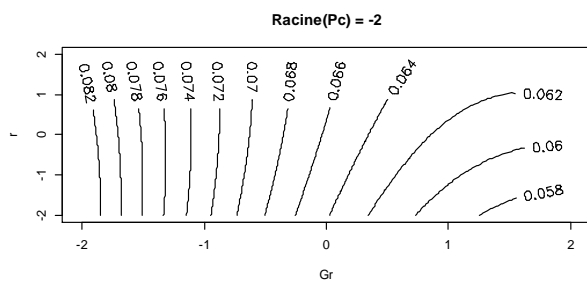
Model 2: k2 ~ FO(GrN, rN, DeltaN) + PQ(GrN, rN, DeltaN)

Model 3: k2 ~ FO(GrN, rN, DeltaN) + TWI(GrN, rN, DeltaN) + PQ(GrN, rN, DeltaN)

	Res.Df	RSS	Df	Sum of Sq	F	Pr(>F)
1	11	1.0305e-04				
2	8	7.5075e-05	3	2.7972e-05	1.0321	0.4534
3	5	4.5170e-05	3	2.9905e-05	1.1034	0.4294

---

Signif. codes: 0 '\*\*\*' 0.001 '\*\*' 0.01 '\*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1



## Compression sens 1 – Facteurs + Interactions + Carrés

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t )
(Intercept)	0.37119	0.15129	2.454	0.0702 .
GrN	-0.01649	0.04115	-0.401	0.7090
rN	0.12500	0.04115	3.038	0.0385 *
DeltaN	0.12938	0.05086	2.544	0.0637 .
GrN2	0.01663	0.06290	0.264	0.8045
rN2	-0.01854	0.06290	-0.295	0.7829
DeltaN2	-0.06069	0.06938	-0.875	0.4311
GrN:rN	0.04494	0.05374	0.836	0.4501
GrN:DeltaN	0.03956	0.05374	0.736	0.5025
rN:DeltaN	0.03356	0.05374	0.625	0.5661

Residual standard error: 0.152 on 4 degrees of freedom

Multiple R-squared: 0.8184, Adjusted R-squared: 0.4097

F-statistic: 2.003 on 9 and 4 DF, p-value: 0.2626

### Residuals:

1	2	3	4	5	6	7	8
0.060459	-0.024531	-0.022538	0.112222	-0.154029	-0.019269	-0.017276	-0.102266
9	10	11	12	13	14		
-0.010523	-0.094915	0.154165	0.061623	-0.002372	0.059250		

### Analysis of Variance Table

Model 1: C1 ~ FO(GrN, rN, DeltaN)

Model 2: C1 ~ FO(GrN, rN, DeltaN) + TWI(GrN, rN, DeltaN)

Model 3: C1 ~ FO(GrN, rN, DeltaN) + TWI(GrN, rN, DeltaN) + PQ(GrN, rN, DeltaN)

	Res.Df	RSS	Df	Sum of Sq	F	Pr(>F)
1	10	0.163376				
2	7	0.125688	3	0.037688	0.5438	0.6780
3	4	0.092412	3	0.033276	0.4801	0.7135

### Analysis of Variance Table

Model 1: C1 ~ FO(GrN, rN, DeltaN)

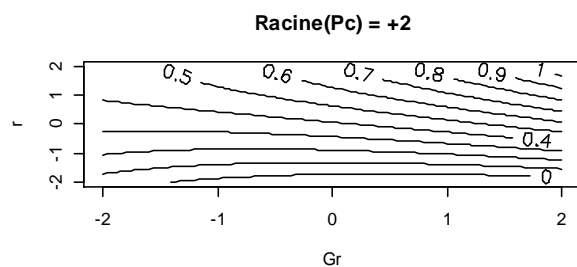
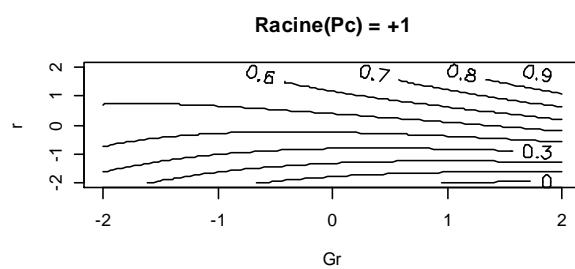
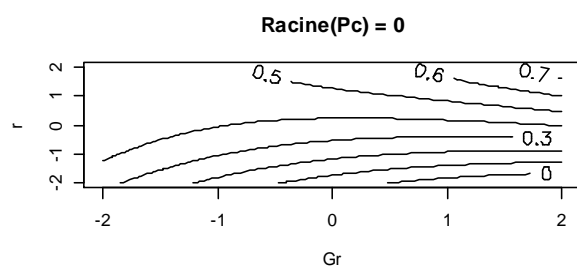
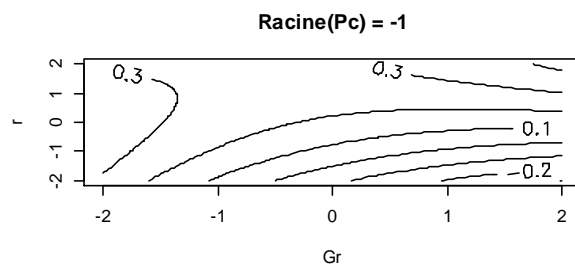
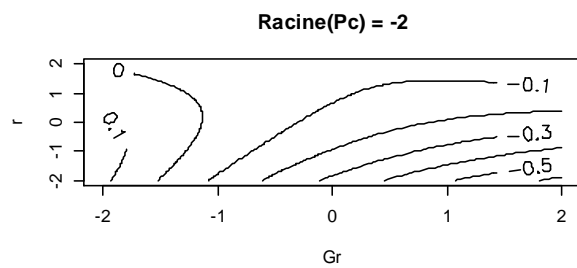
Model 2: C1 ~ FO(GrN, rN, DeltaN) + PQ(GrN, rN, DeltaN)

Model 3: C1 ~ FO(GrN, rN, DeltaN) + TWI(GrN, rN, DeltaN) + PQ(GrN, rN, DeltaN)

	Res.Df	RSS	Df	Sum of Sq	F	Pr(>F)
1	10	0.163376				
2	7	0.130100	3	0.033276	0.4801	0.7135
3	4	0.092412	3	0.037688	0.5438	0.6780

---

Signif. codes: 0 '\*\*\*' 0.001 '\*\*' 0.01 '\*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1



## Compression sens 2 – Facteurs + Interactions + Carrés

	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t )
(Intercept)	0.930290	0.303302	3.067	0.0374 *
GrN	0.035587	0.082495	0.431	0.6884
rN	0.211197	0.082495	2.560	0.0626 .
DeltaN	0.364811	0.101960	3.578	0.0232 *
GrN2	-0.002497	0.126103	-0.020	0.9851
rN2	-0.093377	0.126103	-0.740	0.5001
DeltaN2	-0.037446	0.139101	-0.269	0.8011
GrN:rN	0.121562	0.107737	1.128	0.3223
GrN:DeltaN	0.103437	0.107737	0.960	0.3914
rN:DeltaN	0.050188	0.107737	0.466	0.6656

Residual standard error: 0.3047 on 4 degrees of freedom

Multiple R-squared: 0.8643, Adjusted R-squared: 0.5591

F-statistic: 2.832 on 9 and 4 DF, p-value: 0.1643

### Residuals:

1	2	3	4	5	6	7	8
0.139248	-0.061880	-0.009858	0.251763	-0.302578	-0.040956	0.011066	-0.190062
9	10	11	12	13	14		
-0.012790	-0.214529	0.286544	0.133947	-0.061931	0.072016		

### Analysis of Variance Table

Model 1: C2 ~ FO(GrN, rN, DeltaN)

Model 2: C2 ~ FO(GrN, rN, DeltaN) + TWI(GrN, rN, DeltaN)

Model 3: C2 ~ FO(GrN, rN, DeltaN) + TWI(GrN, rN, DeltaN) + PQ(GrN, rN, DeltaN)

	Res.Df	RSS	Df	Sum of Sq	F	Pr(>F)
1	10	0.67800				
2	7	0.45403	3	0.223964	0.8040	0.5534
3	4	0.37144	3	0.082599	0.2965	0.8272

### Analysis of Variance Table

Model 1: C2 ~ FO(GrN, rN, DeltaN)

Model 2: C2 ~ FO(GrN, rN, DeltaN) + PQ(GrN, rN, DeltaN)

Model 3: C2 ~ FO(GrN, rN, DeltaN) + TWI(GrN, rN, DeltaN) + PQ(GrN, rN, DeltaN)

	Res.Df	RSS	Df	Sum of Sq	F	Pr(>F)
1	10	0.67800				
2	7	0.59540	3	0.082599	0.2965	0.8272
3	4	0.37144	3	0.223964	0.8040	0.5534

---

Signif. codes: 0 '\*\*\*' 0.001 '\*\*' 0.01 '\*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1



